Ueber die Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenylmethylpyrazolon.

Von .....

Dr. Max Bauer.

1905

Über die

Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenylmethylpyrazolon.

▽▽▽

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der
..... technischen Wissenschaften .....

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte

Dissertation.

Vorgelegt von

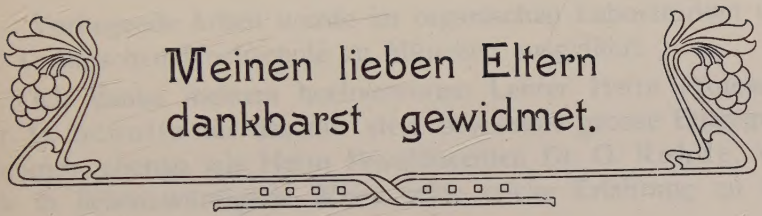
Max Bauer aus München.

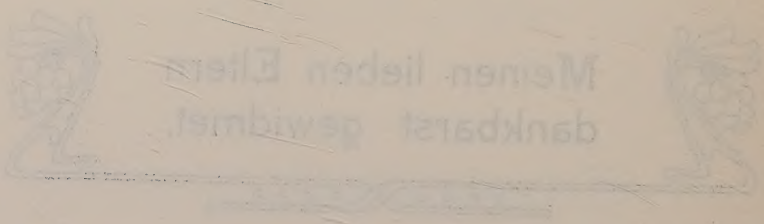
Referent:
Professor Dr. Gustav Schultz.

Korreferent:
Professor Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Dezember 1904.

Neuss a. Rh. 1905.
Buchdruckerei der Neuss-Grevenbroicher Zeitung.


Meinen lieben Eltern
dankbarst gewidmet.



Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich danke meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. G. Schultz für das mir stets bewiesene grosse Entgegenkommen, ebenso wie Herrn Privatdocenten Dr. G. Rohde, der mir in liebenswürdigster Weise seine reiche Erfahrung zu teil werden liess.

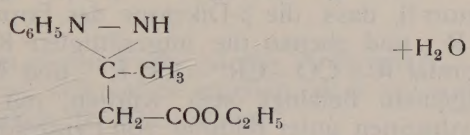
Über die Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenylmethylpyrazolon.

Einleitung.

Lässt man Acetessigester auf Phenylhydrazin einwirken, so vereinigen sich die beiden Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt zu einem gelben, öligen Kondensationsprodukt, das bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade Alkohol abspaltet und in einen festen Körper vom Schmelzp. 127° übergeht.

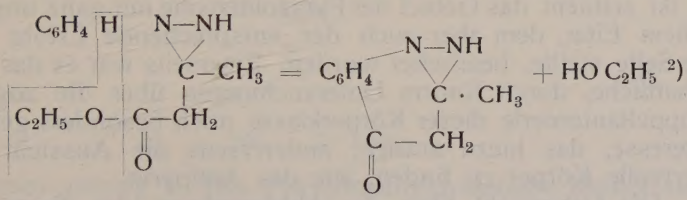
Die genannte Reaktion wurde von L. Knorr[1]) aufgefunden und anfänglich im Sinne der folgenden Gleichungen gedeutet:

I. $C_6H_5NH{-}NH_2 + CH_3CO{-}CH_2{-}COOC_2{-}H_5 =$

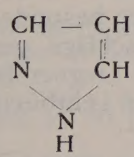


und

II.



Später erkannte jedoch Knorr[3]), dass das Kondensationsprodukt aus Phenylhydrazin und Acetessigester sich von derselben von ihm als Pyrazol benannten Grundform:



ableitet, wie die Kondensationsprodukte, die teils er, teils Emil Fischer im Vereine mit Mitarbeitern aus Phenylhydrazin und

---

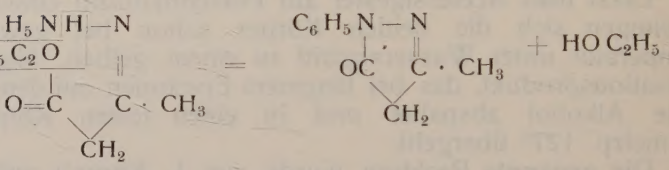
[1]) L. Knorr, Ber. 16, 2597 [1883].
[2]) L. Knorr, Ber. 17, 546 u. 2032 [1884].
[3]) Knorr, Ann. 238, 142 [1887].

verschiedenen β-Diketonkarbonsäureestern [1]), β-Diketonen [2]), Benzalacetessigester [3]) und ungesättigten Aldehyden und Ketonen vom Typus des Akroleins und Mesityloxyds [4]) gewonnen hatten. Die Kondensation von Phenylhydrazin und Acetessigester musste daher im Sinne der Gleichungen:

I. $C_6H_5NH-NH_2+CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 =$

$C_6H_5NH-N=C(CH_3)-CH_2COOC_2H_5+H_2O$

und

II. 

angenommen werden.

Aus der Leichtigkeit, mit der sowohl hier, wie in den citierten Fällen die Bildung des Pyrazolringes stattfindet, schloss L. Knorr [5]), dass die β-Diketone der Formel $R'-CO-CHR''-CO-R'''$ und ebenso die ungesättigten Ketone und Aldehyde der Formel $R'-CO-CR''=CHR'''$ und $CHR''=CR'-CHO$ sehr allgemein befähigt sein würden, mit primären (aromatischen) Hydrazinen unter Bildung von Pyrazolderivaten zu reagieren, und es ist seitdem das Gebiet der Pyrazolderivate mit ganz ungewöhnlichem Eifer, dem aber auch der entsprechende Erfolg sich an die Seite stellte, bearbeitet worden. Einerseits war es das wissenschaftliche, durch Knorrs Untersuchungen über die sogenannte Doppeltautomerie dieser Körperklasse noch besonders gesteigerte Interesse, das hiezu antrieb, andererseits die Aussicht ähnlich wertvolle Körper zu finden, wie das Antipyrin.

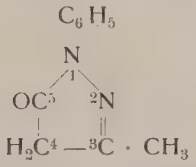
Die Uebersicht über die Abkömmlinge des Pyrazols war längere Zeit selbst dem Fachmann dadurch erschwert, dass einesteils vielen hierher gehörigen Substanzen — sehr oft erst nach heftiger Polemik der Autoren — andere Konstitutionsformeln beigelegt wurden, sodann aber besonders durch den Umstand, dass zahlreiche Nomenklaturvorschläge gemacht wurden, von denen wieder jede Anhänger und Gegner fand.

Gegenwärtig ist in den Lehrbüchern die Knorr'sche Nomenklatur zu Grunde gelegt [6]).

---

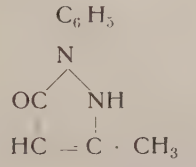
[1]) Knorr & Blank, Ber. 18, 311. Knorr & Jödicke, Ber. 18, 2256 [1885].
[2]) E. Fischer & Bülow, Ber. 18, 2131 [1885].
[3]) Knorr & Blank, Ber. 18, 931 [1885].
[4]) E. Fischer, vgl Knorr, Ann. 238, 141 [1887].
[5]) Knorr Ann. 238, 139 [1887].
[6]) Vergl. Knorr, Ann. 238, 144 [1887].

Nach dieser Nomenklatur ist das durch Kondensation von Acetessigester und Phenylhydrazin entstehende Produkt, das ich für die in dieser Arbeit beschriebene Kondensation mit Phtalsäureanhydrid verwendet habe, 1-Phenyl., 3-methyl., 5-pyrazolon*):



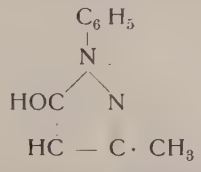
Diese Konstitutionsformel stellt die Methylenform des Phenylmethylpyrazolons dar, in der es in den allermeisten Fällen reagiert [1]).

In gewissen Fällen bilden sich aber auch Derivate einer desmotropen Iminform:



Das wichtigste Derivat dieser Form ist das Antipyrin [2]).

Nicht genug damit, hat sich später ergeben, dass es noch in einer dritten Form, nämlich der Phenolform:



zu reagieren vermag [3]). Das Phenylmethylpyrazolon besitzt also die Eigenschaft der Doppeltautomerie [4]).

Das Phenylmethylpyrazolon ist ein überaus reaktionsfähiger Körper. Diese Umwandlungsfähigkeit verdankt es neben seiner

*) Die Farbwerke Höchst haben mir dieses Produkt in liebevollster Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich hier meinen besten Dank sage.

[1]) L. Knorr, Ber. 28, 706 [1895].

[2]) Vgl. Knorr, Ann. 238, 166 u. 267 u. ff. [1895].
J. f. pr. Ch. [2] 45, 91 [1892] 54, 191 [1896] 55, 153 [1897].
Knorr, Ann. 293, 3 [1896].

[3]) L. Knorr, Ber. 28, 707 u. 713 [1895].
Th. Aldrich, Diss. Jena 1892.
v. Pechmann, Ber. 28, 1626 [1895].
Himmelbauer, J. f. pr. Ch. [2] 54, 188 u. 191 [1896].
Freer, Am. 14, 417 [1892].
Freer & Waller, Am. 14, 585 [1892] 16, 437 [1894].
Freer, J. f. pr. Ch. [2] 47, 246 [1893].

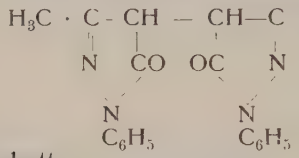
[4]) Ber. 28, 708 [1895].

Fähigkeit in drei tautomeren Formen zu reagieren, hauptsächlich dem Umstande, dass es eine einer Karbonylgruppe benachbarte Methylengruppe enthält.

Wie alle Verbindungen, die eine derartige Atomgruppierung besitzen, vermag es unter Substitution von Methylenwasserstoff durch Metall salzartige Verbindungen zu geben [1]).

Durch Umsetzung der Alkalimetallsalze des Phenylmethylpyrazolons mit Jodalkylen lassen sich in die Methylengruppe successive ein oder zwei Alkyle einführen [2]).

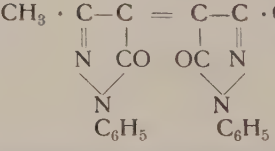
Durch Einwirkung von Jod auf das Silbersalz des Phenylmethylpyrazolons gelingt es zwei Moliküle desselben unter Bildung des Bis-Phenylmethylpyrazolons [3]) von der Formel:



miteinander zu verketten.

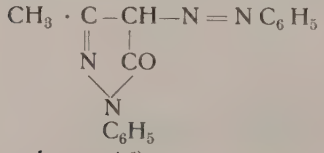
Derselbe Körper entsteht auch bei gelinder Oxydation des Phenylmethylpyrazolons, z. B. beim Kochen desselben mit überschüssigem Phenylhydrazin [4]).

Bei Anwendung stärkerer Oxydationsmittel z. B. Eisenchlorid- oder Platinchloridlösung werden beide Wasserstoffatome der Methylengruppe unter Bildung eines blauen Farbstoffes von der Konstitution:

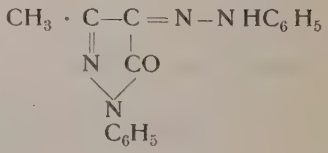


des sogenannten Pyrazolblaus, eliminiert [5])

Lässt man auf das Natriumsalz das Phenylmethylpyrazolons Diazoniumchlorid einwirken, so resultiert ein Produkt, dem entweder die Formel:



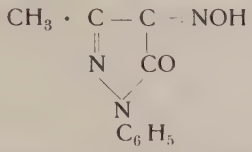
, oder die Formel:



zukommt [6]).

[1]) L. Knorr, Ann. 238, 152 [1887].
[2]) L. Knorr, Ann. 238, 154 u. 155 [1887].
[3]) L. Knorr, Ann. 238, 155 [1887].
[4]) L. Knorr, Ann. 238, 155, 167 u. 168 [1887].
[5]) L. Knorr, Ann. 238, 171 u. f. [1887].
[6]) L. Knorr, Ann. 238, 156 u. 183 [1887].

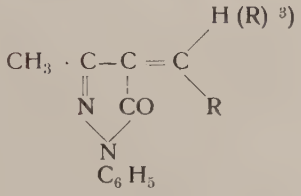
Mit salpetriger Säure entsteht aus dem Phenylmethylpyrazolon das Isonitrosophenylmethylprazolon:



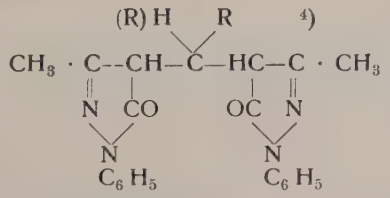
das sich durch Oxydation in das entsprechende Nitrophenylmethylpyrazolon und durch Reduktion in die entsprechende Amidoverbindung überführen lässt [1]).

Durch Einwirkung von Chlor oder Brom lassen sich in die Methylengruppe nacheinander 2 Atome Hologen einführen, die durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure leicht wieder unter Rückbildung des Phenylmethylpyrazolons eliminiert werden können [2]).

Mit Aldehyden und Ketonen reagiert das Phenylmethylpyrazolon je nach den Bedingungen unter Bildung von Verbindungen der Form:



oder unter Bildung von Verbindungen der Form:



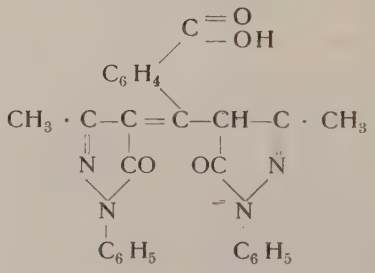
Wedekind, Ann. 295, 338 [1887].
L. Knorr, Ber. 21, 1204 [1888].
Japp u. Klingemann, Ann. 247, 205 [1888].
Buchka & Spragne, Ber. 22, 2547 [1889] u. 23, 851 [1890].
Spragne, Soc. 59, 336 [1891].
Gabriel, Posner, Ber. 27, 1143 [1894].
Traube, Ber. 28, 1790 [1895].
Autenriedt, Ber. 29, 1662 [1896[.
L. Knorr, Ann. 238, 192 [1887].

[1]) Ann. 238, 157 u. 185 [1887].
[2]) Ann. 238, 157, 159, 175, 177 u. 178 [1887].
[3]) Ann. 238, 157 u. 179 [1887].
[4]) F. Stolz, Ber. 28, 631 [1895].
Knorr, Ann. 238, 180 u. 181 [1887].
Guido Pellizarè, Gazz. 19, 397–418 [1889].
Ber. 23, Ref. 735 [1890].
Ann. 255, 249 [1889].

Diese ausserordentliche Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe des Phenylmethylpyrazolons, der andererseits eine völlige Indifferenz der Mittelgruppe dieses Körpers gegenübersteht[1]), machte es in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch die Kondensation des Phenylmethylpyrazolons mit Phtalsäureanhydrid, bei welcher nach L. Knorr[2]) ein roter, aber bisher nicht näher untersuchter Farbstoff entsteht, auf die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe zurückzuführen ist.

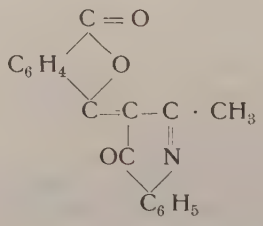
Vor die Aufgabe gestellt, den genannten roten Farbstoff näher zu untersuchen konnte ich in der Tat nachweisen, dass dem so ist:

Bei geeigneter Temperatur mit Phtalsäureanhydrid in Reaktion gebracht, kondensiert sich das Phenylmethylpyrazolon in der Weise mit Phtalsäureanhydrid, dass 2 Moleküle des Pyrazolons mit einem Molekül Phtalsäureanhydrid zu der Verbindung:



zusammentreten.

Unter gewissen Bedingungen lässt sich aus dieser Verbindung dann auch noch ein Kondensationsprodukt von der Form



erhalten.

[1]) A. Schuftau, Ber. 28, 1182 [1895].
[2]) L. Knorr, Ann. 238, 157 [1887].

Experimenteller Teil.

Kondensation von Phenylmethylpyrazolon mit Phtalsäureanhydrid.

Für den Verlauf der Kondensation zwischen Phenylmethylpyrazolon und Phtalsäureanhydrid ist es durchaus nicht gleichgültig, bei welcher Temperatur diese beiden Substanzen zusammengeschmolzen werden.

Ph. Schumann, V. Herr und D. Mischilewitsch, die vor mir Versuche in dieser Richtung angestellt hatten, aber ihre Untersuchungen nach kurzer Zeit abbrechen mussten, hatten molekulare Mengen von Phenylmethylpyrazolon mit Phtalsäureanhydrid 5—6^h auf dem Ölbad auf 150^0 erhitzt und aus der Schmelze drei voneinander verschiedene Körper isolieren können. Der eine davon konnte in schönen roten Krystallen vom Smpkt. 208^0 erhalten werden; er bildete das in weitaus grösster Menge entstandene Hauptprodukt der Reaktion und stellte offenbar den von L. Knorr[1]) erhaltenen roten Farbstoff dar. Der zweite bestand aus orangefarbenen Kryställchen vom Smpkt. 256—264^0. Der dritte war farblos und schmolz bei 295^0.

Ausgehend von dem Gedanken, dass es vielleicht möglich wäre, das Entstehen der beiden letzten Produkte durch Einhaltung niederer Temperatur zu verhindern, versuchte ich die Kondensation unter Anwendung molek. Mengen auf dem Wasserbad zu bewirken.

Schon nach Verlauf weniger Minuten schmolz die Masse hierbei zu einer roten Flüssigkeit, die beim Abkühlen bald fest wurde, und mir in der Tat das Produkt vom F. P. 208^0 ohne die vorher erwähnten Nebenprodukte lieferte. Eine Anzahl weiterer Versuche, bei denen ich einerseits die Mengenverhältnisse, andererseits die Temperatur variierte, ermöglichten es mir die Ausbeute an dem bei 208^0 schmelzenden Produkt schliesslich bis über 90 % zu steigern.

Die folgende Tabelle gibt über die immer quantitativ durchgeführten Versuche Aufschluss. Bei der Berechnung der prozentischen Ausbeuten wurde eine Formel zu Grunde gelegt, die aus den Analysen der Substanz abgeleitet worden war und nach den Ergebnissen der Arbeit für richtig erachtet werden muss.

[1]) Ann. 238, 157 [1887].

Tabellarische Übersicht über die Ausbeuten.

Temperatur	Phenylmethylpyrazolon zu Phtalsäureanhydrid	Menge: Phtalsäureanhydrid	Menge: Phtalsäureanhydrid	Ausbeute an Farbstoff F. P. 208°	Zurückgewonnenes Phenylmethylpyrazolon	Zurückgewonnene Phtalsäure	Ausbeute an Farbstoff in %
siedendes Wasserbad	1 : 1	25 g	21,26 g	26 g	–	über 10 g	76,4 %
siedendes Wasserbad	2 : 1	10 g	4,26 g	5 g	1–1,5 g	1–1,5 g	36,7 %
120°	2 : 1	10 g	4.26 g	9,2 g	2,1 g	1,8 g	67,5
siedendes Wasserbad	2 : 3	50 g	63,8 g	56 g	5 g	41 g	81,6
120°	2 : 3	50 g	63,8 g	62 g	–	über 42 g	90,4

Als beste Methode ergiebt sich hiernach die folgende Art der Darstellung, die verhältnismässig rasch zu einem reinen Kondensationsprodukt führt, wenn auch nicht in der absolut erreichbaren Menge.

Man pulverisiert Phenylmethylpyrazolon und Phtalsäureanhydrid, mischt die verriebenen Massen im Verhältnis von 2 Molekülen Phenylmethylpyrazolon auf 3 Moleküle Phtalsäureanhydrid und erhitzt das Gemenge in einem Porzellanbecher oder besser in einem entsprechenden Gefäss aus Email im Ölbad auf 120° (Temperatur im Ölbad gemessen).

Nach einiger Zeit, je nach der angewandten Menge in 20—30 Minuten tritt Verflüssigung ein, gleichzeitig beginnt Phtalsäureanhydrid zu sublimieren, so dass nach Beendigung der Operation eine nicht geringe Menge davon sich verflüchtigt hat. Das Auftreten von Wasserdampf konnte ich nur in geringen Mengen beobachten, offenbar weil das bei der Kondensation sich abspaltende Wasser von dem als Kondensationsmittel wirkenden überflüssigen Phtalsäureanhydrid gebunden wird.

Sobald die Masse zu einer roten Flüssigkeit geschmolzen ist, ist die Reaktion der Hauptsache nach beendet. Um sie vollkommen zu Ende zu führen, erhitzte ich jedoch weiter, wobei die Schmelze erst dünnflüssig, dann zäh und schliesslich fest wird. Die ganze Operation nimmt etwa 1—2^h in Anspruch. Je nach der Menge des angewandten Phtalsäureanhydrids hat die Schmelze ein dunkelrotes, glasartiges, oder mehr gelbes Aussehen.

Das nach obigem Verfahren dargestellte Reaktionsprodukt kann auf verschiedene Weise gereinigt werden.

Die Schmelze enthält, wie aus der Tabelle hervorgeht, sehr viel Phtalsäure. Diese ist in Chloroform unlöslich, in heissem Wasser löslich, während bei dem roten Körper vom Senpkt. 208° das Umgekehrte der Fall ist. Von diesem Gesichtspunkt aus, ergeben sich 2 Wege den gebildeten, roten Farbstoff rein zu gewinnen.

Entweder man extrahiert die feingepulverte Reaktionsmasse direkt am Rückflusskühler mit Chloroform, wobei ich jedoch die Erfahrung machte, dass dies nur dann zu günstigen Resultaten führt, solange noch relativ viel von dem zu extrahierenden roten Körper vorhanden ist, oder man kocht die gepulverte, eine gelbe Farbe zeigende Schmelze mit Wasser aus. Schon nach mehrmaligem Auskochen geht hierbei die gelbe Farbe in eine rote über. Das Auskochen wird solange fortgesetzt, bis eine getrocknete Probe sich klar in Chloroform löst.

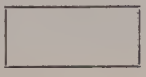
Aus den Waschwässern, die von mir eingedampft wurden, krystallisiert Phtalsäure, die durch ihren Smpkt. und ihr sonstiges Verhalten identifiziert wurde. Erst ganz am Schlusse schieden sich Schmieren, aber nur in geringer Menge aus, die vielleicht noch unverändertes Phenylmethylpyrazolon enthalten. Hat man nicht genügend mit Wasser ausgekocht, so erhält man auch beim Umkrystallisieren des zurückgebliebenen roten Farbstoffes Schmieren. Die Ausbeute wird dadurch etwas herabgedrückt.

In der angegebenen Weise gewann ich bei Anwendung von 50 g Phenylmethylpyrazolon und 63,8 g Phtalsäureanhydrid über 42 g Phtalsäure zurück; dies entspricht, bezogen auf die angewandte Menge Phtalsäureanhydrid 2 Molekülen (theoretisch 42,5 g).

Da ich also von 2 Molekülen Phenylmethylpyrazolon nichts, von 3 Molekülen Phtalsäureanhydrid, 2 Molekül in Form von Phtalsäure zurückgewann, so geht aus diesen synthetischen Versuchen mit voller Schärfe hervor, dass 1 Molekül Phtalsäureanhydrid mit 2 Molekülen Phenylmethylpyrazolon in Reaktion getreten sein müssen.

Die Tatsache, dass nur bei Anwendung von viel überschüssigem Phtalsäureanhydrid Ausbeuten über 90 % erreicht werden, erklärt sich wohl so, dass das überschüssige Phtalsäureanhydrid als Kondensationsmittel wirkt.

Die genügend ausgekochte Schmelze kann entweder aus Chloroform oder Alkohol umkrystallisiert werden. Aus Chloroform krystalliert der Körper in feurigleuchtenden, roten Krystallen, die einen goldigen Flächenschimmer haben und sich unter dem Mikroskop als rechteckige Tafeln von beistehender Form darstellen:



Wie ich nachweisen konnte, enthalten diese Krystalle Chloroform. Dies gibt sich zu erkennen, durch den starken Chloroformgeruch, den die Crystalle aushauchen, auch nachdem sie längst von dem mechanisch anhaftenden Chloroform befreit sind.

In Substanz kann man das Chloroform nachweisen, wenn man eine genügende Menge der Crystalle in einem Knierohr vorsichtig erhitzt. Nach kurzer Zeit verdichtet sich dann in dem leeren Schenkel des Knierohres eine farblose Flüssigkeit, die aus Chloroform besteht. Grössere Mengen des chloroformhaltigen Farbstoffes lassen sich nur schwierig vollkommen chloroformfrei erhalten. Man muss zu diesem Zwecke den Farbstoff 10—12 Stunden auf 110° erhitzen. Erst nach dieser Zeit tritt Gewichtskonstanz ein.

Beim Trocknen wird die leuchtend rote Farbe des Produktes etwas dunkler, ebenso nimmt das Feuer etwas ab.

Krystallisiert man die ausgekochte, getrocknete Schmelze aus Alkohol um, so erhält man derbe Krystalle in spiessiger Form, die alkoholfrei sind. Dieselben haben eine dunkle Farbe, wie die aus Chloroform erhaltenen, zeigen aber einen ähnlichen goldartigen Flächenglanz. In der Hitze, beim Trocknen bei 110° schillern die Krystallflächen förmlich blau. Der Schmelzpunkt, der sowohl aus Chloroform, wie aus Alkohol erhaltenen Krystalle liegt übereinstimmend bei 208° und ändert sich auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht. Es erweist sich also schon das nur einmal umkrystallisierte Produkt als rein.

Im weiteren Verlaufe meiner Arbeit und der Kürze halber werde ich den roten Körper vom Smpkt. 208° immer mit S^1 bezeichnen.

Ein Versuch Phenylmethylpyrazolon und Phtalsäureanhydrid in äquivalenten Mengen in Benzollösung aufeinander wirken zu lassen, gelang nicht. Trotz dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad am Rückflusskühler war nicht die mindeste Veränderung eingetreten.

Die mit S^1 bezeichnete Substanz ist in der Hitze ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, etwas schwerer, in Äther und Eisessig, schwer in Benzol, Ligroïn und Essigester, unlöslich in Petroläther.

Gegen Alkalien verhält sie sich wie eine Säure; sie löst sich spielend in verdünnten Laugen, sowie in Soda- und Bikarbonatlösung. Aus verdünnten alkalischen Lösungen wird sie durch konzentrierte Lauge in Form ihrer Alkalisalze ausgesalzen, beim Ansäuern mit Mineralsäuren fällt sie als orangeroter

Körper aus, der seine Identität mit dem Ausgangskörper dadurch erweist, dass er nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 208° schmilzt.

In verdünnten Mineralsäuren ist S^I völlig unlöslich. In konzentrierten, z. B. Schwefel- oder Salzsäure löst er sich jedoch ziemlich leicht auf, und zwar in Schwefelsäure zu einer schweren, öligen, dunkelrotbraunen, in Salzsäure zu einer leicht beweglichen, hellgelben Flüssigkeit. Beim Verdünnen dieser stark sauren Lösungen fällt ein amorpher, orangeroter Körper, den ich aus Alkohol umkrystallisierte, worauf er bei 208° schmolz.

Dass S^I sich nur in konzentrierten Säuren löst, weist darauf hin, dass es nur schwach ausgeprägten, basischen Charakter besitzt.

Die Säurenatur von S^I veranlassten mich ein Natriumsalz darzustellen.

Ich löste 1 g von S^I in der entsprechenden Menge Natriumkarbonatlösung. Die dunkelrote Flüssigkeit musste bis zur Trockne verdampft werden, dann erhielt ich das Natronsalz in Form eines zinnoberroten, krystallinischen Pulvers, das ich aber trotz Anwendung der verschiedensten Mittel, wie Wasser, Alkohol, Chloroform, Äther sowie Alkohol und Äther usw. nicht umzukrystallisieren vermochte.

Ein Silbersalz erhielt ich, indem ich 2 g der Substanz S^I in Ammoniak löste, den grössten Teil desselben durch Erwärmen auf dem Wasserbad vertrieb und die schwach ammoniakalische Flüssigkeit mit einer wässrigen Lösung von Silbernitrat versetzte. Sobald die alkalische Reaktion verschwunden war, fiel bei weiterer Zugabe von Silbernitrat ein sehr dicker, roter Niederschlag, den ich mehrmals mit Wasser — er ist darin unlöslich — auskochte, um noch vorhandenes Ammoniumnitrat und überschüssiges Silbernitrat zu entfernen. Hierauf saugte ich den Niederschlag ab und wusch mit Wasser nach, bis ich keine Silberreaktion mehr bekam.

Das Silbersalz zeigte, frisch dargestellt, eine leuchtendrote Farbe, die aber beim Liegen an der Luft stark dunkelte. In Alkohol erwies es sich als unlöslich.

Von dem so gereinigten, zur Gewichtskonstanz gebrachten Silbersalz führte ich eine Analyse durch.

0,6424 g des Salzes wurden erst am Bünsenbrenner, dann am Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht:

Der Verlust betrug 0,5249 g. In 0,6424 g des Salzes waren also:

$$\begin{array}{r} 0{,}6424 \text{ g} \\ -\ 0{,}5249 \text{ g} \\ \hline 0{,}1175 \text{ g Silber} \end{array}$$

Gefunden	Berechnet für
18,13 %	$C_{28}\ H_{21}\ N_4\ H_4\ Ay$
	$Ag = 18{,}46\ \%$

Aus dem erhaltenen Resultate berechnete ich das Molekulargewicht. Unter der Voraussetzung, dass die dem Silbersalz zu Grunde liegende Farbsäure einbasisch ist, verhält sich:

$$0{,}6424 : 0{,}1175 = X : 108,$$

wobei X die Menge Salz bedeutet, welche 108 g metallisches Silber enthält.

$$X = \frac{0{,}6424 \cdot 108}{0{,}1175} = 590$$

Ist 590 das Molekulargewicht des Salzes, dann ist das der freien Säure:

$$590 - 108 + 1 = 483.$$

Das Molekulargewicht von S^I berechnet sich also hieraus zu 483.

Es stimmt das gut zu einem aus 2 Molekülen Phenylmethylpyrazolon und 1 Molekül Phtalsäureanhydrid entstehenden Kondensationsprodukt unter der Voraussetzung, dass die Kondensation unter Austritt von 1 Molekül Wasser erfolgt. Das Molekulargewicht des Kondensationsproduktes wird in diesem Falle 478 sein.

Die Verbrennungen von S^I gaben anfänglich, solange ich dieselben mit Kupferoxyd ausführte, keine auf die Formel $C_{28} H_{22} N_4 O_4$ stimmenden Zahlen, durchschnittlich nur 69 % Kohlenstoff. Ich verbrannte daher später mit Bleichromat und variierte die Verbrennungen teils durch Verbrennen mit und ohne Sauerstoff.

Nach der letzten Methode erhielt ich:

I. 0,1973 g Substanz gaben 0,5087 g CO_2 und 0,0886 g H_2O.
II. 0,2210 g Substanz gaben 0,5673 g CO_2 und 0,0976 g H_2O.
III. 0,1856 g Substanz gaben 0,4800 g CO_2 und 0,0824 g H_2O.
IV. 0,2000 g Substanz gaben bei 20° und 726,8 mm B 21,8 cm^3 feuchten Stickstoff.
V. 0,2091 g Substanz gaben bei 19° C und 731 mm B 22,4 cm^3 feuchten Stickstoff.

Gefunden				
I	II	III	IV.	V
70,30 %	70,00 %	70,53 %		
4,98 %	4,90 %	4,80 %		
			11,90 %	11,83 %

Berechnet für $C_{28} H_{22} N_4 O_4$:
C = 70,29 %
H = 4,60 %
N = 11,71 %

Ausser diesen Verbrennungen wurden auf meine Bitte in liebenswürdigster Weise, nicht nur von der Substanz S^I, sondern auch von späterhin zu beschreibenden Körpern Verbrennungen von Herrn Prof. Dr. Dennstedt[1]) im Staatslaboratorium in Hamburg ausgeführt, die für Kohlenstoff und Wasserstoff durchweg überraschend gute Resultate ergaben und die Vorzüglichkeit der Dennstedt'schen Methode beweisen.

Die von Herrn Professor Dr. Dennstedt für S^I erhaltenen Resultate sind die folgenden:

I. 0,1421 g Substanz gaben 0,3657 g CO_2 und 0,0632 g H_2O.
II. 0,2303 g Substanz gaben 0,5931 g CO_2 und 0,0988 g H_2O.
III. 0,1793 g Substanz gaben 0,4620 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.

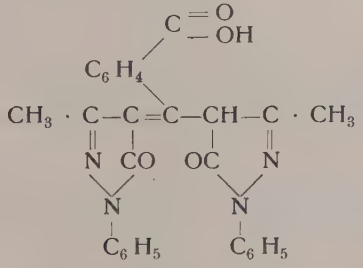
Gefunden

I.	II.	III.
70,19 %	70,23 %	70,27 %
4,94 %	4,77 %	4,87 %

Berechnet für

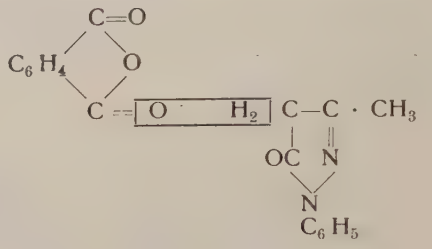
$C_{28}\ H_{22}\ N_4\ O_4$
C = 70,29 %
H = 4,60 %
N = 11,71 %

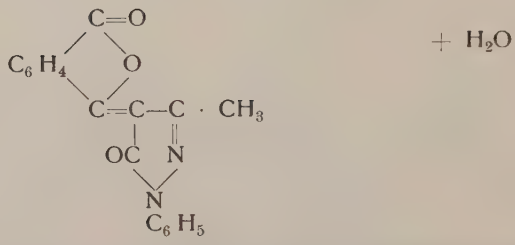
Hiernach kann es also keinem Zweifel unterliegen, dass der in der oben beschriebenen Weise erhaltene Farbstoff S^I tatsächlich durch Kondensation von 2 Molekülen Phenylmethylpyrazolon und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid entsteht und zwar unter Austritt von nur 1 Molekül Wasser. Macht man daher die Voraussetzung, dass es auch hier die Methylengruppe und nicht die Methylgruppe des Phenylmethylpyrazolons ist, welche bei der Kondensation reagiert, so ergibt sich unter Berücksichtigung seines Säurecharakters, für S^I die Konstitution:



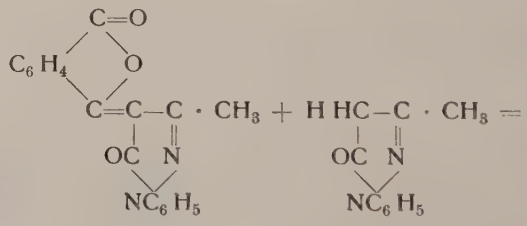
[1]) Herrn Prof. Dr. Dennstedt möchte ich auch an dieser Stelle herzlichen Dank sagen.

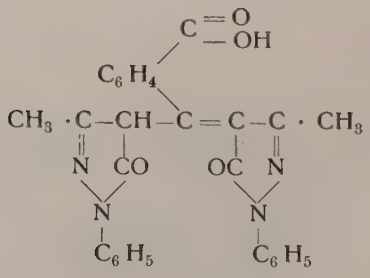
Die Kondensation selbst kann man sich in der Weise denken, dass zunächst 1 Molekül Phenylmethylpyrazolon mit 1 Molekül Phtalsäureanhydrid im Sinne der Gleichung





zusammentreten, worauf dann unter Aufspaltung der Anhydridbindung Anlagerung eines 2. Moleküls Phenylmethylpyrazolon im Sinne der Gleichung:



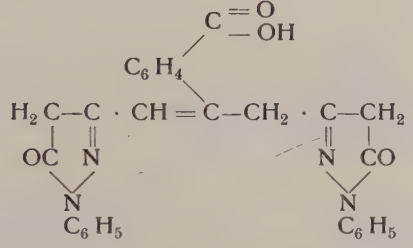


erfolgt.

Nachweis, dass bei der Kondensation von Phenylmethylpyrazolon und Phtalsäureanhydrid nicht die Methylgruppe reagiert.

Schon in der Einleitung wurde hervorgehoben, dass die Methylgruppe des Phenylmethylpyrazolons im Gegensatz zur Methylengruppe eine ausserordentliche Indifferenz zeigt. Dessen ungeachtet war es wünschenswert, auch für den vorliegenden Fall diese Indifferenz darzutun.

Ich liess zu diesem Zwecke auf S^I Natriumäthylat und Amylnitrit und anderseits Benzaldehyd einwirken. Hätte bei der Kondensation von Phenylmethylpyrazolon und Phtalsäureanhydrid der Eingriff des letzteren an der Methylgruppe stattgefunden, besässe also S^I statt der oben dafür aufgestellten Konstitutionsformel die Konstitution:



so müste in Folge der dann noch vorhandenen 2 reaktionsfähigen Methylengruppen unbedingt die Bildung einer Mono- und Biisonitrosoverbindung, bezw. die Bildung einer Mono- und Dibenzylidenverbindung möglich sein. Die Versuche haben nun gelehrt, dass das nicht der Fall ist, sondern dass bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Amylnitrit S^I teilweise intakt bleibt, teilweise wie bei der Einwirkung von Benzaldehyd in der Siedehitze ein Körper entsteht, der zwar ein neues Produkt ist, aber nur ein Spaltungsprodukt von S^I, erzeugt durch die hohe beim Versuch angewandte Temperatur. Hieraus folgt, dass S^I nicht mehr intakte Methylengruppen enthalten kann. Man darf also daraus schliessen, dass die Kondensation zwischen Phenylmethylpyrazolon und Phtalsäureanhydrid unter Eingriff des letzteren in die Methylengruppe des Phenylmethylpyrazolons erfolgt ist.

Einwirkung von Natriumäthylat und Amylnitrit auf S^I.

Ich löste 1 g S^I in Alkohol und gab dazu das aus 0,1 g Natrium und absoluten Alkohol hergesellte Äthylat sowie die

theoretische Menge Amylnitrit = 0,25 g, verstöpselte den Kolben und liess über Nacht stehen. Beim Verdünnen mit Wasser, Ansäuern und Schütteln erfolgte Abscheidung eines Körpers von dem nur ein Teil in Alkohol löslich war. Der Rückstand ist unlöslich in Alkalien und schmilzt bei 215°. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert in Spiessen ein roter Körper, leicht löslich in Alkalien. Sein Smpkt. liegt bei 208°, diese Substanz ist also identisch mit S^I.

Einwirkung von Benzaldehyd auf S^I.

1 g S^I wurde fein gepulvert mit 2 Molekülen Benzaldehyd 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war nicht die geringste Veränderung eingetreten, so dass angenommen werden kann, dass Benzaldehyd in der Kälte nicht auf S^I einwirkt.

1 g S^I wurde mit überschüssigem Benzaldehyd erhitzt. Alles ging in Lösung. Beim Abkühlen krystallisierte aus der dunkelroten Lösung eine Masse feiner, roter Nadeln, die abfiltriert und von Benzaldehyd durch Waschen mit Alkohol und Äther befreit, nach dem Trocknen einen Smpkt. 215° zeigten und in Alkalien vollkommen unlöslich waren. Es ist dasselbe Produkt, das auch teilweise bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Amylnitrit auf S^I entsteht.

Dieses rote Produkt war aber, wie noch gezeigt werden wird, kein Benzlidenderivat, sondern nur ein Spaltungsprodukt von S^I.

Aus diesen Versuchen geht zur Genüge hervor, dass nur die Methylengruppe und nicht die Methylgruppe des Phenylmethylpyrazolons mit Phtalsäureanhydrid in Reaktion getreten ist.

Darstellung des Methylesters von S^I.

Ist die Substanz S_I, wie es in der oben dafür aufgestellten Konstitutionsformel angenommen ist, eine Karbonsäure, so sollte es möglich sein, dieselbe zu verestern. In der Tat gelang es mir nach 2 Methoden einen Methylester herzustellen, die beide gute Ausbeuten lieferten.

Ich löste einerseits S^I in viel absolutem Methylalkohol, gab überschüssige konzentrierte Schwefelsäure zu und erwärmte mehrere Stunden auf dem Wasserbad.

Andererseits verfuhr ich in der Art, dass ich S^I wie vorher in Methylalkohol löste, dann aber in der Kälte gasförmige Chlorwasserstoffsäure bis zur Sättigung einleitete, was je nach der Menge des Lösungsmittels 1—2 Tage erfordert. Dann erwärmte ich ebenfalls auf dem Wasserbad.

Da die zweite Methode mehr Zeit erfordert, erwählte ich für die Darstellung des Esters die erste.

25 g S[I] wurden in viel absoluten Methylalkohol gelöst, mit 100 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt und solange auf dem Wasserbad erwärmt bis eine Probe, in Wasser gegossen und umkrystallisiert, die Bildung des Esters anzeigte.

Ich liess die so erhitzte Lösung über Nacht stehen, wobei ein reichlicher Niederschlag von derben, orangefarbenen, mit lebhaftem blauen Flächenschimmer versehenen Krystallen entstand. Das Filtrat davon goss ich in Wasser, den ausgefallenen, gelben Niederschlag krystallisierte ich nach dem Filtrieren und Trocknen aus Äthylalkohol um. Die Ausbeute betrug 20 g.

Der Schmelzpkt. = 174° stieg bei mehrmaligem Umkrystallisieren bis auf 181°, um dann konstant zu bleiben.

Der Ester ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester und Eisessig. Aus den letzten drei Lösungsmitteln krystallisiert er in schönen Krystallen wie aus Alkohol.

Der Methylester lässt sich durch Kochen mit verdünnter Natronlauge, nicht aber durch Ammoniak, glatt verseifen.

Dass tatsächlich der Ester vorliegt, bestätigen die Analysen:

I. 0,2275 g Substanz gaben 0,5914 g Kohlensäure und 0,1059 g Wasser.

II. 0,1849 g Substanz gaben 0,4772 g CO_2 und 0,0871 g Wasser.

III. 0,1558 g Substanz gaben 0,4033 g CO_2 und 0,0727 g Wasser.

IV. 0,1868 g Substanz gaben 0,4824 g Kohlensäure und 0,0895 g Wasser.

V. 0,1421 g Substanz gaben 0,3669 g Kohlensäure und 0,0671 g Wasser.

VI. 0,2707 g Substanz gaben 28,7 cm^3 feuchten Stickstoff bei 20° und 716 mm B.

Berechnet für:	Gefunden:					
$C_{29}H_{24}N_4O_4$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C = 70,73 %	70,89 %	70,39 %	70,59 %	70,43 %	70,41 %	
H = 4,87 „	5,17 „	5,23 „	5,18 „	5,32 „	5,24 „	
N = 11,38 „						11,40 %

Verbrennungen von Herrn Professor Dr. Dennstedt:

I. 0,1541 g Substanz gaben 0,4000 g Kohlensäure und 0,0704 g Wasser.

II. 0,1501 g Substanz gaben 0,3902 g Kohlensäure und 0,0697 g Wasser.

III. 0,1523 g Substanz gaben 0,3960 g CO_2 und 0,0694 g Wasser.

IV. 0,1935 g Substanz gaben 0,5019 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{29}H_{24}N_4O_4$	I.	II.	III.	IV.
C = 70,73 %	70,79 %	70,89 %	70,91 %	70,74 %
H = 4,87 %	5,08 „	5,17 „	5,06 „	4,88 „

Versuch zur Darstellung einer Hydroxamsäure von S^I.

Trotzdem durch die stark sauren Eigenschaften, sowie die Bildung eines Silbersalzes und eines Esters, der durch seine geringe Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien sich als Säureester zu erkennen gibt, (Phenolester sind sehr resitent gegen Alkalien) schon feststeht, dass in S^I eine Karbonsäure vorliegt, versuchte ich doch noch dies weiter zu stützen.

Zu diesem Zwecke bemühte ich mich zunächst, ausgehend von dem Ester, denselben durch Erhitzen mit Ammoniak in das entstehende Säureamid überzuführen, erzielte jedoch nur ein negatives Resultat.

Sodann versuchte ich den Nachweis von Karboxyl nach einer von Thiele und Pickard [1]) angegebenen Methode, welche in der Darstellung der den Karbonsäuren entsprechenden Hydroxamsäure besteht. Es sind dies Verbindungen, welche durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Säurechloride, Säureamide und Ester entstehen und folgende allgemeine Formel besitzen:

$$R—C \begin{matrix} = NOH \\ — OH \end{matrix}$$

Sie sind dadurch ausgezeichnet, dass sie sich mit Eisenchlorid kirschrot färben und charakteristische Kupfersalze geben.

Der Versuch zur Gewinnung einer Hydroxamsäure geschah in der Weise, dass ich 1 g Ester in Alkohol löste, die alkoholischen Lösungen von äquimolikularen Mengen salzsauren Hydroxylamins und Natriumäthylat (0,05 g Natrium in 1 g. Alkohol und 0,2 g salzsaures Hydroxylamin) mit einander vermischte und nach dem Erkalten zu der Esterlösung gab. Zu dem Gemisch fügte ich dann nochmals die theoretische Menge Natriumäthylat.

Bei Bildung der erwarteten Hydroxamsäure sollten sich nach den Erfahrungen von Thiele u. Pickard nach kurzer Zeit gelbe Nadeln abscheiden. Dies war indessen nicht der Fall und aus der Reaktionsflüssigkeit, aus der sich nur etwas Natriumchlorid abgeschieden hatte, fiel mit Säure nur unveränderter Ester. Der Nachweis von Karboxyl auf diesem Wege ist also nicht möglich.

---

[1]) Ann. 309, 193 [1899].

Versuche zur Darstellung des Säurechlorids und des Säureamids von S^I.

Die Darstellung des Säurechlorids versuchte ich mit Hilfe von Phosphorpentachlorid.

5 g der Substanz S^I wurden mit überschüssigem, fein gepulverten Phosphorpentachlorid innig gemischt und das Reaktionsgemisch, da weder in der Kälte, bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei Wasserbadtemperatur eine Reaktion wahrzunehmen war, über der Flamme bis etwa zur Schmelztemperatur von S^I erhitzt. Unter Entwicklung ganzer Wolken von Chlorwasserstoff wurde das Gemisch dabei zähflüssig und beim Erkalten braungelb, körnig. Das Erhitzen muss solange fortgesetzt werden, bis die Masse ein gleichförmiges Aussehen bekommt.

Da es mir nicht gelang, aus der Reaktionsmasse mit Chloroform oder Äther ein Säurechlorid zu isolieren, gab ich zur Chloroformlösung Ammoniak. Ein sich abscheidendes aber bald fest werdendes Öl gab einen roten, schmierigen Körper, der aber auf Ton getrocknet, nach kurzer Zeit eine bessere Beschaffenheit annahm. Aus Alkohol, worin er, wenn auch schwer löslich war, erhielt ich feine, weisse Nadeln vom Smpkt. 253°. Denselben Körper erhielt ich, als ich die erkaltete Reaktionsschmelze mit NH_3 behandelte und die hierbei entstehende, schmutzig gelbe, flockige Masse wiederholt aus Alkohol bezw. Aceton und Alkohol umkrystallisierte. Der Schmelzpunkt stieg hierbei bis auf 261°. Bemerkenswert ist, dass umso mehr Alkohol zum Lösen nötig war, je reiner der Körper wurde.

Um zu sehen, ob ich in dem erhaltenen Körper wirklich das Säureamid von S^I in Händen hatte, oder ob vielleicht das Phosphorpentachlorid nur wasserentziehend oder atomverschiebend gewirkt hatte, wiederholte ich den Versuch, ersetzte aber das Ammoniak durch Wasser, indem ich gleichzeitig die heftige Reaktion mit Eis mässigte. Bei einer bestimmten Menge war eine dunkelrote, ölige Lösung entstanden, bei Zugabe von mehr Wasser schied sich ein braungelber Körper aus, der zäh war und sich wie Gummi zog. Als ich aber das Wasser abgoss und es durch frisches ersetzte, gewann der Körper einen sandigkornigen Charakter. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich feine, weisse Nadeln vom FP 253—260°, die dieselben Lösungsverhältnisse zeigten, wie die mit Ammoniak erhaltene Substanz.

Da ich demnach denselben Körper sowohl durch Zugabe von Ammoniak, als durch Versetzen mit Wasser erhielt, kann er nicht das Säureamid sein.

Die Substanz gab bei der Verbrennung folgende Resultate:

I. 0,1515 g Substanz gaben 0,3900 g CO_2 und 0,0634 g H_2O.

II. 0,1030 g Substanz gaben bei 19° und 716 mm B 11,8 cm³ feuchten Stickstoff.

Gefunden:

I.	II.
70,23 % C	
4,91 % H	
	12,32 % N.

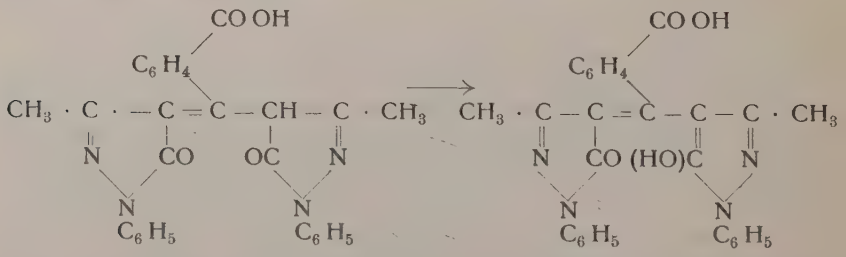
Verdünntes Alkali wirkt selbst bei längerem Kochen nur wenig auf den Körper ein. Nimmt man aber alkoholisches Kali, so erfolgt schon in der Kälte eine intensive Rotfärbung, und es wird, wie später bewiesen werden wird, S^I zurückgebildet. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der neue Körper unverändert und wird beim Verdünnen mit Wasser wieder ausgefüllt.

Der Prozess verläuft bei der Herstellung mit Ammoniak, wie mit Wasser ziemlich quantitativ, bei der Reinigung durch Umkrystallisieren geht jedoch sehr viel verloren. Mit gutem Erfolg konnten übrigens die Versuche nur im Kleinen, bis zu 5 g, gemacht werden. Ein grösserer Versuch scheiterte daran, dass es mir nicht gelingen wollte, den roherhaltenen Körper umzukrystallisieren.

Da ich denselben Körper bei den folgenden Versuchen auf anderem Wege erhielt, werde ich seine Konstitution erst am Schlusse des nächsten Kapitels erörtern.

Prüfung ob S^I in der tautomeren Phenolform reagieren kann.

Aus der für S^I aufgestellten Strukturformel ersieht man, dass es denkbar, dass der eine Pyrazolonkern von S^I durch Verschiebung des Methinwasserstoffes in der Phenolform reagiert:



Ist dies der Fall, dann sollte es möglich sein, beispielsweise eine Acetylverbindung oder eine Benzoylverbindung aus demselben darzustellen. Ich habe die entsprechenden Versuche angestellt.

a. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf S^I.

25 g S^I wurden mit Essigsäureanhydrid unter Zugabe einer Spur konz. Schwefelsäure erhitzt. Aus der Lösung fiel beim Abkühlen ein Niederschlag von schönen, schwachgelbstichigen Krystallen, die sich unter dem Mikroskop als farblose, monokline Prismen zu erkennen gaben. Der Niederschlag wurde abgesaugt und erst mit Eisessig und sodann mit Alkohol ausgewaschen. Smpkt. 259°, in reinstem Zustand 263°. Der Versuch verlief fast quantitativ, da ich über 24 g des neuen Körpers erhielt.

Dieser ist unlöslich in Petroläther, Ligroïn und Wasser, schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Aceton, Essigsäureäthylester, Amylalkohol, Äther, sehr leicht in Chloroform.

Beim Kochen mit Alkali regenerierte er S_I, dass er aber nicht die Acetylverbindung dieser Substanz darstellt, erwiesen die Analysen und die vollständige Übereinstimmung mit dem mittels Phosphorpentachlorid erhaltenen Körper. Ich komme darauf nachher noch zurück.

Ergebnisse der Analysen:

I. 0,1496 g Substanz gaben 0,3852 g CO_2 und 0,0632 g H^2O.
II. 0,1033 g Substanz gaben 0,2654 g CO_2 und 0,0449 g H_2O.
III. 0,1590 g Substanz gaben bei 20° und 725 mm B 17,4 cm^3 feuchten Stickstoff.
IV. 0,139 g Substanz gaben bei 24° und 716 mm B 16 cm^3 feuchten Stickstoff:

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.
70,22 % C	70,09 %		
4,62 % H	4,82 %		
		11,92 % N	12,13 % N.

b. Einwirkung von Benzoylchlorid auf S^I.

Bei dem Versuch die Substanz S^I nach der Methode von Schotten-Baumann zu benzoylieren, erhielt ich nur Benzoesäure und daneben die angewandte Substanz.

In der nachfolgend beschriebenen Weise gelang es mir indessen zu einem Einwirkungsprodukt zu kommen.

10 g S^I wurden in 70 g Pyridin gelöst und hierzu 4,5 g = der 1,5 fachen Menge Benzoylchlorid gegeben. Das Gemisch überliess ich 24^h sich selbst. Dann liess ich die Lösung aus einem Tropftrichter langsam zu einem grossen Überschuss von verdünnter Schwefelsäure unter beständigem Rühren mit einem durch eine Turbine getriebenen Rührer fliessen. Es scheidet

sich neben braungelben Flocken eine rötliche, zähe Masse ab, die umso mehr zurücktritt, je langsamer ich die Lösung zutropfen liess und je inniger die Lösung mit der Schwefelsäure in Berührung kam. Aber trotz all' dieser Vorsichtsmassregeln blieb die Ausbeute eine schlechte, nämlich nur 5 g.

Der in der Schwefelsäure abgeschiedene Körper wurde filtriert, getrocknet und aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert, wobei ich hübsche, weisse Nädelchen vom Smpkt. = 260° erhielt, die durch weiteres Umkrystallisieren auf einen Smpkt. von 263° gebracht werden konnten.

Sie sind leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, Essigester und Aceton, fast unlöslich in Petroläther und Ligroïn.

Das Verhalten gegen wässrige, bezw. alkoholische Alkalien und gegen konzentrierte Schwefelsäure ist analog dem aus Phosphorpentachlorid und S^I, bezw. dem aus Essigsäureanhydrid und S^I erhaltenen Körper.

Auch die aus den Analysen resultierenden Daten stimmen mit denen der vorausgegangenen zwei Körper überein.

I. 0,1895 g Substanz gaben 0,4869 g Kohlensäure und 0,0802 g Wasser.

II. 0,1502 g Substanz gaben 0,3870 g Kohlensäure und 0,0659 g Wasser.

III. 0,1672 g Substanz gaben bei 25° und 725 mm B 19 cm^3 feuchten Stickstoff.

IV. 0,1774 g Substanz gaben bei 18° und 707 mm B 20 cm^3 feuchten Stickstoff.

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C.	70,07 %	70,24 %		
H.	4,70 %	4,80 %		
N.			12,04 %	12,08 %

Vergleich der aus S^I mit Phosphorpentachlorid, bezw. mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid erhaltenen Körper.

Alle drei auf obige Weise erhaltenen Körper bilden aus Alkohol umkrystallisiert weisse Nädelchen, die bei 260—261° schmelzen. Die reinsten Analysensubstanzen schmelzen für alle drei Stoffe bei 263°.

Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure bleiben sie sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme vollkommen unangegriffen.

Je 1 g dieser drei Substanzen wurden in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte gelöst. Bei allen entstand eine gelbe Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser die ganze Menge des unveränderten Körpers in dichten, weissen Flocken ausfiel.

Wässriges Alkali wirkt selbst beim Kochen nur schwach in der Weise ein, dass bloss eine höchstens orangerote Färbung eintritt. Von alkoholischem Alkali werden sie dagegen vollkommen verändert.

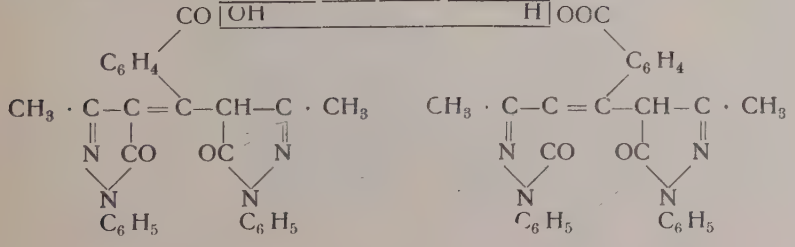
Je 0,5 g wurden mit alkoholischem Kali versetzt. Zum Unterschied von wässrigem Alkali färbten sich alle drei bei Zugabe des ersteren schon in der Kälte rot. Dann erhitzte ich $1^1/_2$ Tage am Rückflusskühler. Die erhaltene dunkelrote Lösung säuerte ich mit verdünnter Schwefelsäure an und verdünnte mit Wasser. Ein orangegelber Niederschlag (rohe Ausbeute 0,5 g) zeigte nach dem Umkrystallisieren den Smpkt. 208°.

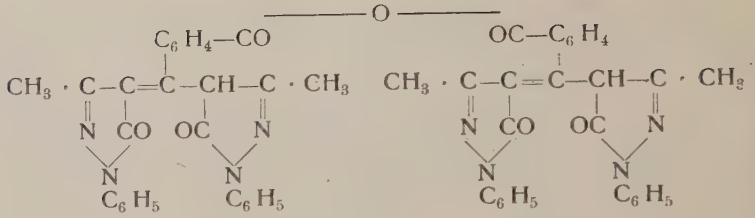
Es werden also die drei Körper durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali in das Ausgangsmaterial verwandelt. Ein Nachweis von Essigsäure bezw. Benzoesäure bei den mittels Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid dargestellten Verbindungen gelang nicht.

Schliesslich lassen die Lösungsverhältnisse und die Verbrennungsresultate, von denen ich allerdings auch solche mit höherem Kohlenstoffgehalt fand, während Wasserstoff und Stickstoff immer gut stimmten, es als zweifellos erscheinen, dass die drei, auf verschiedenen Wegen dargestellten Stoffe miteinander identisch sind.

Durch das glatte Übergehen in S^I beim Behandeln mit alkoholischem Kali ist der Beweis erbracht, dass bei der Darstellung dieser Körper keine tiefgehende Veränderung erfolgte. Sie müssen also noch in naher Beziehung zu S^I stehen. Da ferner Phosphorpentachlorid, Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid sämtlich in derselben Weise wirkten, bleibt nur die Möglichkeit der wasserentziehenden oder atomverschiebenden Wirkung.

Angenommen diese Körper hätten wasserentziehend gewirkt, so ergeben sich hier zwei Möglichkeiten. Einmal konnte das Wasser abgespalten werden aus 1 Molekül, also unter innerer Anhydridbildung, oder aber es konnte die Abspaltung in der Art verlaufen, dass sich 2 Moleküle S^I zu einem Säureanhydrid von der Formel:



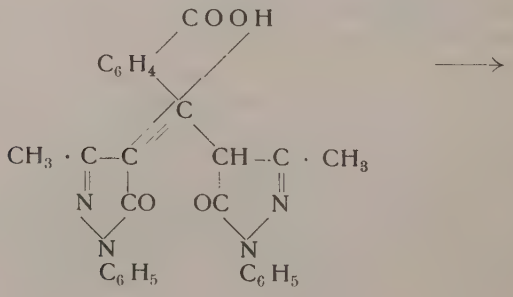


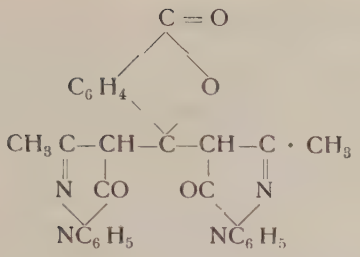
zusammengelagert haben.

Beide Annahmen sind aus folgenden Gründen von der Hand zu weisen.

Eine innere Wasserabspaltung müsste, wie sich bei Betrachtungen der Formel S^I ergibt, immer eine Ringschliessung im Gefolge haben, und es ist unwahrscheinlich, dass dann so leicht wieder der angewandte Körper S^I resultieren würde.

Ein Säureanhydrid von der obigen Formel müsste schon bei anhaltendem Kochen mit Alkalikarbonat in die Komponenten gespalten werden. Ferner lässt sich nicht einsehen, warum eine gefärbte Säure ein ungefärbtes Anhydrid geben sollte. Unter Berücksichtigung dieser Gründe und mit Rücksicht darauf, dass auch die erhaltenen Analysenergebnisse nur schlecht zu einem Anhydrid passen würden, muss also bei der Bildung des mittels Phosphorpentachlorid usw. erhaltenen Körpers eine Atomverschiebung angenommen werden, und zwar mit Rücksicht auf den neutralen Charakter der erhaltenen Verbindung eine Atomverschiebung unter Mitwirkung der Karboxylgruppe. Dem entspricht auch die Tatsache, dass der Methylester von S^I bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid vollständig unverändert bleibt. Es scheint mir daher die Bildung des Körpers vom Smpkt. 260—261° am besten durch das Schema:





ausgedrückt zu werden.

Zu der sich auf diese Weise für das Umwandlungsprodukt von S^I ergebenden Konstitutionsformel stimmen dann die Mehrzahl der erhaltenen Analysenresultate:

Berechnet für:
$C_{28}\ H_{22}\ N_4\ O_4$
C = 70,29 %
H = 4,60 „
N = 11,71 „

	I.	II.	III.	IV.	V.
C.	70,23 %	70,22 %	70,09 %	70,07 %	70,24 %
H.	4,91 „	4,62 „	4,82 „	4,70 „	4,80 „
	I.	II.	III.	IV.	V.
N.	12,32 %	11,92 %	12,13 %	12,04 %	12,08 %

Versuch der Darstellung des Esteräthers von S^I.

0,5 g Ester wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit der aus 0,02 g Natrium dargestellten Menge Äthylat versetzt; dazu gab ich die theoretisch erforderliche Menge Jodmethyl = 0,15 g. Das ganze wurde in einer Druckflasche 5^h auf 75^0 erhitzt. Da noch keine Reaktion eingetreten war, wurde nochmals die theoretisch nötige Menge Äthylat zugesetzt und abermals 3^h auf 75^0 erwärmt.

Das durch Säuren gefällte und nach dem Filtrieren und Trocknen erhaltene Produkt war wieder der Methylester.

Ich löste nun 1 g Ester in Alkohol, fügte die berechnete Menge Alkoholat und Jodmethyl hinzu und erhitzte im Bombenrohr 6^h auf 100^0 C. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Das Reaktionsprodukt schied sich, als ich es in Wasser goss und ansäuerte, als orangeroter Körper aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte er einen Smpkt. — 209^0 und löste sich leicht in Alkalikarbonat.

Durch diese Methode wurde also lediglich eine Verseifung des Esters zu S^I bewirkt.

Einwirkung von Brom auf S^I.

Der aufgestellten Formel von S^I entsprechend, sollte diese Substanz an der vorhandenen Doppelbindung Brom addieren. Verschiedentliche Versuche die Anlagerung zu bewirken, z. B. in Eisessig oder Chloroform, führten jedoch zu keinen befriedigenden Resultaten. Endlich versuchte ich die Addition von Brom in alkoholischer Lösung durchzuführen und nach verschiedenen Misserfolgen gelang es mir, auf folgender Weise zu einem Einwirkungsprodukt zu kommen.

3 g des mit S^I bezeichneten Körpers werden in soviel Alkohol gelöst, dass beim Erkalten nichts mehr auszukrystallisieren vermag. Zur erkalteten Lösung wird die 4fache theoretische Menge Brom = 4,44 g = 1,1 cm^3 entweder als solches oder in Alkohol gelöst gegeben. Es ist durchaus nötig, die gesammte Menge schnell und auf einmal zuzugeben. Gibt man weniger zu, oder lässt man das Brom langsam zutropfen, so erhält man einen dunkelroten, aus feinen Nädelchen bestehenden Körper, der wie die Prüfung ergab, bromfrei ist, und dem als S^{II} bezeichneten Produkt entspricht, das man beim Erhitzen von S^I mit Benzaldehyd oder anderen hochsiedenden Lösungsmitteln erhält. Hält man jedoch die angegebenen Bedingungen genau ein, so tritt bei Zugabe des Broms sofort ein Farbenumschlag ein; die rote Lösung wird hellgelb und bald beginnt ein weisser Körper auszukrystallisieren. Die Ausbeute aus 3 g beträgt immer 4 g.

Das erhaltene Produkt ist sehr zersetzlich; schon beim Liegen an der Luft geht Brom fort, und es färbt sich zusehends röter; schliesslich bleiben äusserst feine Nadeln von der erwähnten halogenfreien Substanz S^{II} zurück. Diese leichte Zersetzlichkeit macht es auch unmöglich, das erhaltene Bromprodukt umzukrystallisieren.

Frisch dargestellt, erweist sich das Produkt unter dem Miskroskop betrachtet als einheitlich. Beim Erhitzen beginnt es sich bei 80° rot zu färben und schmilzt bei 145° zu einer roten Flüssigkeit. Erhitzt man es mit Alkohol, so geht es glatt und schnell in S^{II} über.

Aus dem Filtrat von S^{II} scheidet sich, wenn man dasselbe in Wasser giesst, ein öliger Körper ab, der sich nach längerem Reiben zusammenballt; löst man ihn in Alkohol und fällt wieder, bringt ihn dann auf Ton und trocknet, nachdem man auch hier mit etwas Alkohol nachgewaschen hat, so gelingt es, ihn aus Alkohol umzukrystallisieren. Dabei erhält man farblose, derbe, glasglänzende Krystalle, die sich durch ihren Schmelzpunkt 80° als Dibromphenylmethylpyrazolon [1]) erweisen.

---

[1]) L. Knorr, Ann. 238 [1887].

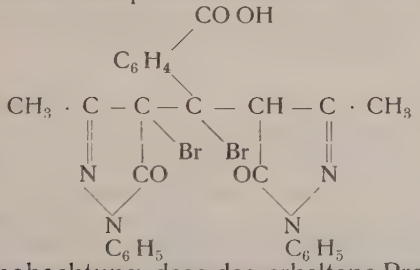
Die Analysen des Bromproduktes ergaben folgende Resultate:
I. 0,2651 g Substanz gaben 0,4961 g CO_2 und 0,0861 g HO_2.
II. 0,2860 g Substanz gaben 0,5247 g CO_2 und 0,0927 g HO_2.
III. 0,2204 g Substanz gaben 0,127 g Ag. Br.
IV. 0,2220 g Substanz gaben 0,13 g Br.

Berechnet für:
$C_{28}\ H_{22}\ N_4\ O_4\ Br_2$
C = 52,66 %
H = 3,13 %
Br = 25,07 %

Gefunden:

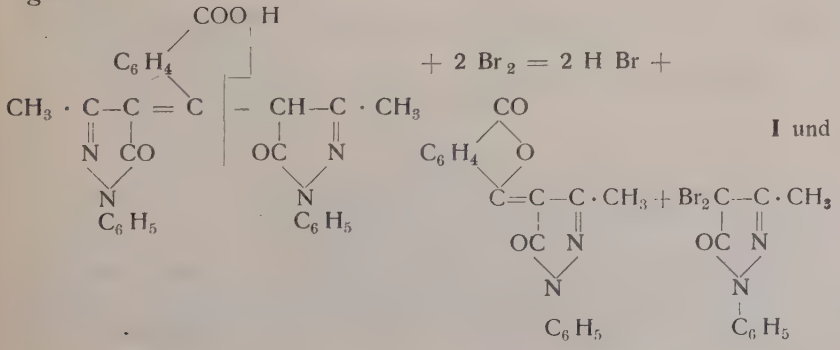
I.	II.	III.	IV.
51,03 % C	50,99 % C		
3,93 „ H	3,60 „ H		
		24,77 % Br	24,50 % Br.

Ich glaubte nun anfänglich in der erhaltenen Bromverbindung das gewünschte Additionsprodukt von der Form

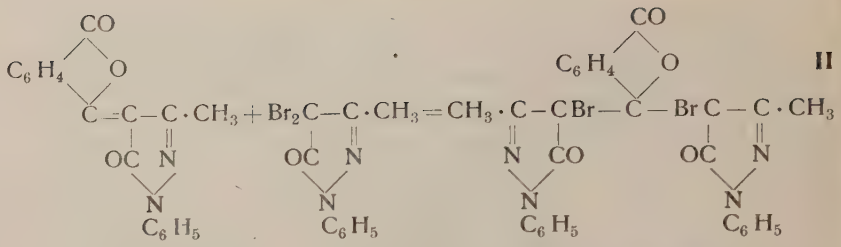


zu haben. Die Beobachtung, dass das erhaltene Produkt im Gegensatz zu S^I in kohlensauren und ätzenden Alkalien vollständig unlöslich ist, belehrte mich indessen, dass das nicht der Fall sein kann.

Schliesslich ergab sich unter Berücksichtigung der Tatsache, dass durch zu wenig oder zu langsame Zugabe des Broms S^{II} gebildet, also Phenylmethylpyrazolon abgespalten wird, der Gedanke, dass durch das überschüssige Brom das Phenylmethylpyrazolon bromiert wird und dieses dann sofort an S^{II} angelagert wird.

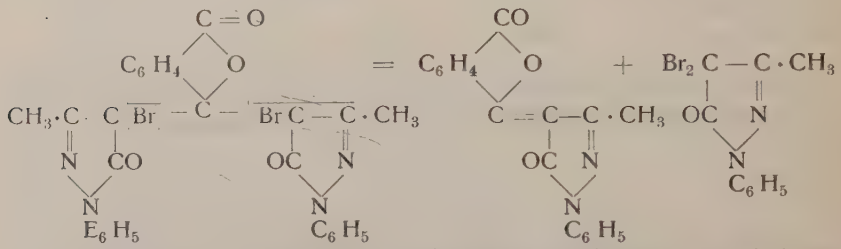


I und



II

Beim Kochen mit Alkali könnte dann unter Bildung von S^{II} Dibromphenylmethylpyrazolon in Sinne der folgenden Gleichung wieder abgespalten werden:



Das Bromprodukt wäre nach dieser Auffassung ein Substitutionsprodukt der Verbindung, welche bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid bezw. Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid auf S^{II} entsteht. Es gelang aber nicht aus diesen Körpern ein Bromprodukt herzustellen. Versuche, diesen Körper in Chloroform, Alkohol oder Essig in der Kälte oder Wärme zu bromieren, führten vielmehr unter allen Umständen zum Ausgangsprodukt vom Smpkt. 261° zurück. Ebensowenig gelang es ein molekulares Gemisch von S^{II} und Phenylmethylpyrazolon zu bromieren und daraus das Bromprodukt von S^{I} zu erhalten.

Die in Erwägung gezogene Konstitution des Bromproduktes ist durch die obigen Ausführungen also nur wahrscheinlich gemacht.

Ueber die Umwandlung von S^{I} in S^{II} und dessen Aufspaltung durch wässrige Alkalien.

1. Gewinnung von S^{II}.

Wie ich schon erwähnt habe entsteht S^{II}

1. beim Erhitzen von S^{I} mit Benzaldehyd,
2. bei der Einwirkung von Natriumathylat und Amylnitrit, und
3. wenn man das im vorigen Kapitel beschriebene Bromprodukt an der Luft liegen lässt oder mit Alkohol erwärmt.

Ganz allgemein lässt sich ferner S^{II} erhalten, wenn man S^{I} mit hochsiedenden, indifferenten Lösungsmitteln auf Temperaturen von 150° und höher erhitzt.

Ich verwandte dazu Cumol oder Nitrobenzol und verfuhr so, dass ich nach Lösung von S^{I} die erhaltene, dunkelrote Lösung noch 1–2 Minuten im Kochen erhielt. Beim Erkalten krystallisiert dann S^{II} als dunkelrotes, aus feinen, seideglänzenden Nadeln bestehendes Produkt, das weder in Alkalikarbonat noch in ätzenden Alkalien löslich ist, also die sauren Eigenschaften gänzlich verloren hat.

Die Ausbeute an S^{II} ist gering. Im Durchschnitt wurden aus 6 g S^{I} nicht mehr als 1–1,5 g S^{II} erhalten. Aus dem Filtrat krystallisiert der grösste Teil von S^{I} unverändert wieder aus. Dies erklärt auch die schlechten Ausbeuten.

Mehrere Versuche S^{II} in grösserem Massstabe darzustellen, z. B. aus 25 g schlugen gänzlich fehl. Aus der dicken, öligen Lösung krystallisiert überhaupt nichts aus. Ebenso lieferten Versuche S^{I} in S^{II} durch Erhitzen mit Nitrobenzol bezw. Cumol im Rohr 2—3^{h} auf 160—200° zu verwandeln, keine bessere Resultate.

Zur Reindarstellung für die Analyse wurde S^{II} mit Sodalösung erwärmt, um etwa vorhandene Reste von S^{I} zu lösen, dann beim Filtrieren solange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis die alkalische Reaktion verschwunden war und schliesslich das Wasser durch Alkohol verdrängt. Das so vorbereitete, getrocknete Produkt wurde in Chloroform gelöst, mit etwas Alkohol versetzt und der Krystallisation überlassen. Der Smpkt. war konstant 215°. Gut krystallisiert in sternförmig angeordneten Nadeln erhält man S^{II} auch aus Essigester.

Die Analyse ergab folgende Daten:

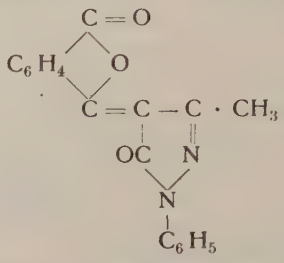
I. 0,1509 g Substanz gaben mit Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt 0,3924 g Kohlensäure und 0,0568 g Wasser.
II. 0,1483 g Substanz gaben ebenso verbrannt 0,3866 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.
III. 0,1769 g Substanz gaben 0,4634 g CO_2 und 0,0644 g H_2O.
IV. 0,1141 g Substanz gaben bei 21° C und 715 mm B 10 cm³ feuchten Stickstoff.
V. 0,1880 g Substanz gaben bei 24° C und 712 mm B 16,9 cm³ feuchten Stickstoff.

Gefunden:

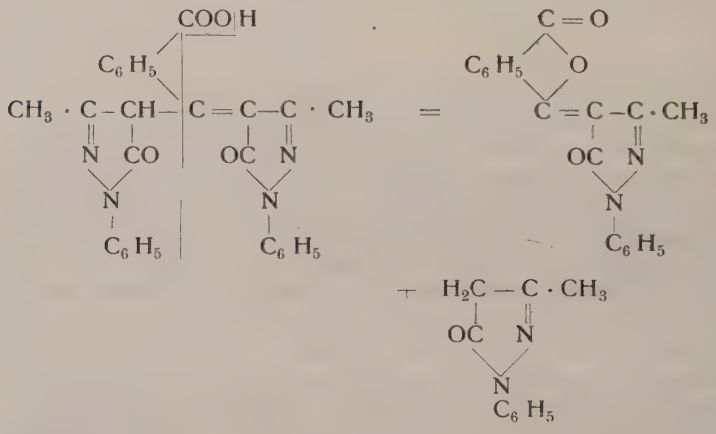
	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	70,93 %	71,08 %	71,04 %		
H =	4,18 „	4,29 „	4,04 „		
N =				9,37 %	9,42 %

Diese Analysenwerte konnten anfänglich nicht in befriedigender Weise gedeutet werden. Als ich aber durch die Güte des

Herrn Professor Dr. Dennstedt in Hamburg, der die Substanz auf meine Bitte nach seinem neuen Verfahren analysiert hatte, Zahlen erhielt, die mit den meinigen befriedigend übereinstimmten, ergab sich der Gedanke, S^{II} möchte die Konstitution haben



und durch Abspaltung von Phenylmethylpyrazolon aus S^{I} im Sinne der Gleichung



entstanden sein.

Berechnet für $C_{18}\ H_{12}\ N_2\ O_3$

C = 71,05 %
H = 3,94 „
N = 9,21 „

Gefunden von Herrn Prof. Dennstedt:

I. 0,1960 g Substanz gaben 0,5108 g CO_2 und 0,0752 g H_2O.
II. 0,1191 g Substanz gaben 0,3104 g CO_2 und 0,0451 g H_2O.
III. 0,1615 g Substanz gaben 0,4209 g CO_2 und 0,0575 g H_2O.
IV. 0,1594 g Substanz gaben 0,4133 g CO_2 und 0,0589 g H_2O.
V. 0,1748 g Substanz gaben 0,4539 g CO_2 und 0,0613 g H_2O.
VI. 0,1821 g Substanz gaben bei 18° und 752 mm B 15,6 cm^3 feuchten Stickstoff.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C =	71,07 %	71,08 %	71,08 %	70,72 %	70,82 %	
H =	4,26 „	4,20 „	3,96 „	4,10 „	3,90 „	
N =						9,67 %

Durch Nachweis der Abspaltung von Phenylmethylpyrazolon und durch den weiteren Nachweis, dass durch Zufuhr von Phenylmethylpyrazolon zu S^{II} wieder S^{I} entsteht, wurde diese Ansicht zur Gewissheit. Die folgenden Versuche gaben hierbei Rechenschaft.

Ich löste 5 g S^{I} in Nitrobenzol, erhielt die Lösung 2 Minuten im Kochen und goss nun die siedende Lösung langsam und unter beständigem Umrühren in sehr verdünnte zum Kochen erhitzte Salzsäure.

Unter fortwährendem Umrühren liess ich erkalten. Die ausgeschiedenen Nadeln von S^{II} wurden abfiltriert, im Filtrat das Nitrobenzol von der Salzsäure im Scheidetrichter getrennt und die Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft. Es hinterblieb ein gelblich gefärbter, etwas zäher Rückstand, der mit Alkohol aufgenommen und sodann mit Äther versetzt weisse Nadeln vom Smpkt. 96° lieferte. Es war dies nichts anderes, als das salzsaure Salz von Phenylmethylpyrazolon, das den Smpkt. 96° besitzt.

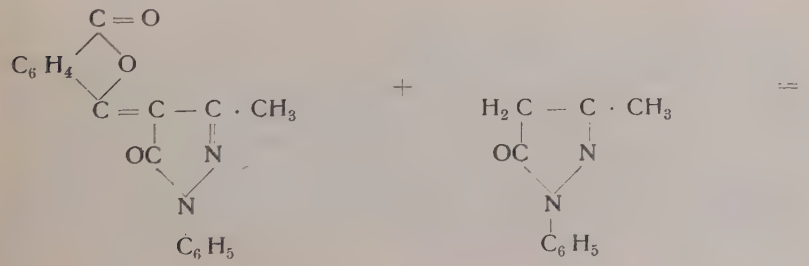
Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch erhielt ich aus 5 g der Substanz S^{I} neben unveränderten Anteilen derselben, 1 g der Substanz S^{II} und 0,6 g salzsaures Phenylmethylpyrazolon, was fast genau der auf S^{II} berechneten, theoretischen Menge entspricht.

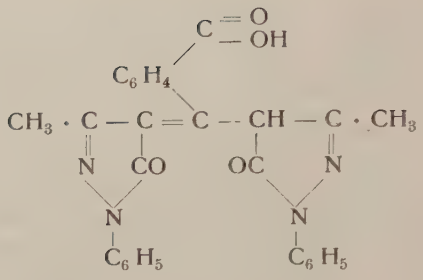
Duch diesen Versuch ist bewiesen, dass beim Erhitzen von S^{I} in hochsiedenden, organischen, indifferenten Lösungsmitteln (Siedeg. über 150°), pro Molekül von S_{I}, 1 Molekül Phenylmethylpyrazolon abgespalten wird.

Die Möglichkeit des Wiederaufbaues von S^{I} durch Kondensation von S^{II} mit Phenylmethylpyrazolon beweist folgender Versuch:

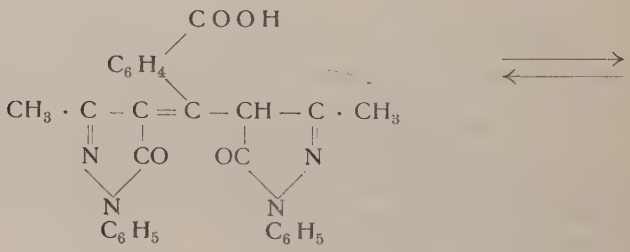
Ein g S^{II} wurde mit 0,6 g Phenylmethylpyrazolon im Cumolbad kondensiert. Es entstand eine rote Schmelze, die in Soda gelöst und angesäuert einen orangegelben Niederschlag gab, aus welchem durch Umkrystallisieren die charakteristischen roten Krystalle von S^{I} erhalten wurden. Smpkt. 208°, Rohausbeute 1,5 g.

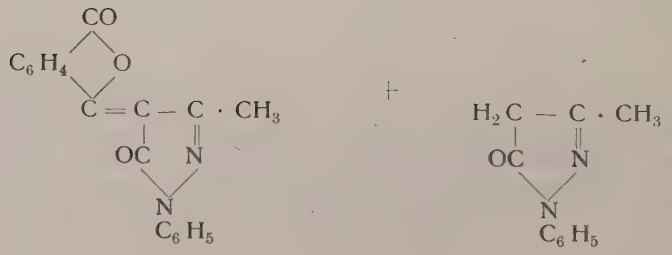
Dieser Prozess kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:





Bei der Bildung von S^{II} aus S^{I} hat man es offenbar mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun, wie aus dem Versuch, S^{I} wieder aus S^{II} und Phenylmethylpyrazolon zu bilden, zur Genüge hervorgeht. Die Reaktion verläuft bis ein Gleichgewichtszustand zwischen den drei Stoffen S^{I}, S^{II} und Phenylmethylpyrazolon eintritt. Dies wird in folgender Weise ausgedrückt:





Die durch Kondensation von S^{II} mit Phenylmethypyrazolon bewirkte Rückbildung von S^{I} lässt ersehen, dass hierbei Aufspaltung des Körpers S^{II} zu einer Säure eintritt. Da dies nun sehr wahrscheinlich auf die basischen Eigenschaften des Phenylmethylpyrazolons zurückzuführen ist, so war es von Interesse zu prüfen wie sich Alkali gegen S^{II} bei längerer dauernder Einwirkung in der Hitze verhält.

Aufspaltung des Körpers S^{II} durch wässrige Alkalien.

Wie schon bei der Beschreibung der Eigenschaften des mit S^{II} bezeichneten Körpers betont wurde, üben Alkalikarbonate sowie verdünnte Ätzalkalien in der Kälte oder bei kurzem Erhitzen keine sichtbare Einwirkung auf S^{II} aus.

Anders verhält es sich jedoch, wenn man S^{II} mit 20% Natronlauge ein paar Minuten kocht.

7 g S^{II} wurden mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge zum Kochen erhitzt. Schon nach wenigen Minuten wurden die schönen, roten Nadeln missfarben und verschwanden allmählich, ohne dass die Natronlauge sich nennenswert gefärbt hätte. Nach einiger Zeit war der ganze Körper S^{II} verschwunden, dafür fand sich am Boden eine ziemliche Menge eines rotbraunen Öles, das beim Erkalten fest wurde und nach dem Abgiessen der überstehenden Lauge leicht in Wasser gelöst werden konnte.

Als nun die Lösung bis zur schwach sauren Reaktion mit einer Mineralsäure versetzt wurde, fiel ein weissgelblicher Niederschlag in sehr reichlichem Masse aus, der sich dadurch, dass er mit Natronlauge bezw. mit Karbonat wieder in Lösung gebracht werden konnte, als eine Säure erwies. Das eben erwähnte in der Kälte erstarrende Öl, welches beim Kochen von S^{II} mit Natronlauge erhalten worden war, ist daher offenbar ein Natronsalz, welches durch die überschüssige Base ausgesalzen wurde. Durch Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen erhält man die Säure als weisse Masse mit einem starken Stich ins Gelbe und zwar in einer der theoretischen Menge fast gleichkommenden Ausbeute, nämlich 7 g. Die Ausbeute war regelmässig so günstig, so oft ich den Versuch unternahm. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt am Rückflusskühler in möglichst wenig Aceton gelöst und zwar unter Zugabe von etwas Tierkohle. Nach dem Filtrieren versetzte ich mit Wasser, bis eine leise Trübung einzutreten begann, oder ich löste in viel Aceton, versetzte mit Wasser, aber nicht bis zur Trübung und destillierte das überschüssige Aceton ab. Es ist nicht zu übersehen, wenn eine Trübung eintritt, dann hört man mit dem Erwärmen auf und lässt abkühlen. In beiden Fällen scheidet sich die Säure in Form schöner, ganz schwach gelblich gefärbter, tafel- bis prismenförmiger Krystalle aus. Abfiltriert, mit wenig Aceton nachgewaschen und getrocknet zeigt die Säure den Smpkt. 165°, wobei sie in eine rote Flüssigkeit übergeht.

Die Säure löst sich spielend leicht in Chloroform, Aceton und Alkohol, leicht in Essigester, etwas schwerer in Äther und Benzol. Aus Aceton kann sie durch Wasser gefällt werden. Sie ist vollkommen unlöslich in Wasser, auch beim Kochen und in

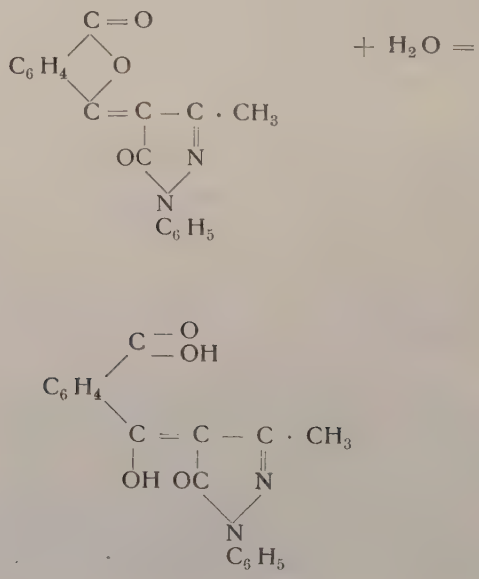
verdünnten Säuren. Sie besitzt aber noch ganz schwach basische Eigenschaften, da sie sich in konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure löst.

Die Verbrennungen dieser Säuren ergaben nachstehende Resultate:

I. 0,1881 g Substanz mit Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,4614 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.
II. 0,2082 g Substanz gaben 0,5113 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.
III. 0,1630 g Substanz gaben bei 19° und 711 mm B 13,5 cm^3 feuchten Stickstoff.

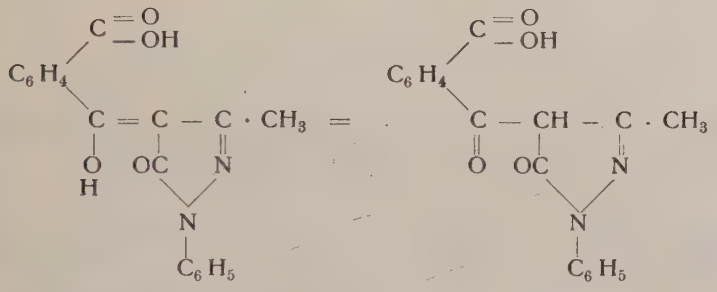
Berechnet für	Gefunden:		
$C_{18}\ H_{14}\ N_2\ O_4$:	I	II.	III.
C = 67,08 %	66,89 %	66,97 %	
H = 4,34 „	4,51 „	4,63 „	
N = 8,69 „			8,89 %

Die Aufspaltung meines mit S^{II} bezeichneten Körpers mit konzentrierter Natronlauge (20 %) geht jedenfalls nach folgender Formelgleichung vor sich:



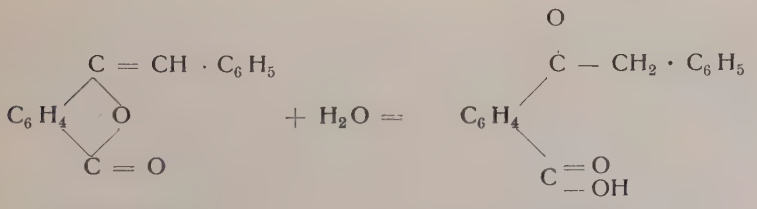
Nach der Erlenmeyerschen Regel, wonach eine Hydroxylgruppe an einem doppelt gebundenen Kohlenstoff sich spontan umlagert in:

wird sich dann auch diese Säure folgendermassen umlagern:



Ähnlich wie der Acetessigester wird aber auch diese Säure sowohl in der Ketoform wie in der Enolform reagieren können.

Die Aufspaltung von S^{II} durch Alkalien ist ein analoger Prozess, wie die Aufspaltung des Benzalphtalids zu Desoxybenzoïn-o-karbonsäure von Gabriel & Michael [1]), und die Aufspaltung des Isochinophtalons zu einer substituierten Acetophenon-o-karbonsäure von A. Eibner & K. Hofmann [2]). In beiden Fällen wurde die Aufspaltung mit Hilfe wässriger Alkalien erreicht:

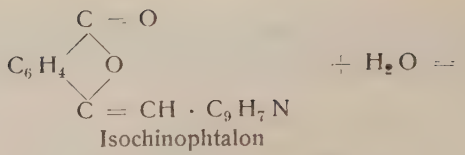


Benzalphtalid. Desoxybenzoïn —o— karbonsäure.

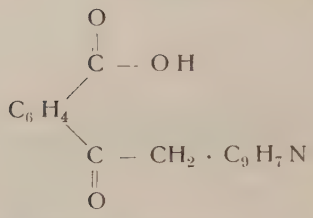
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1019 [1878].

[2]) A. Eibner & K. Hofmann, Inaug-Diss., München 1903.



Isochinophtalon

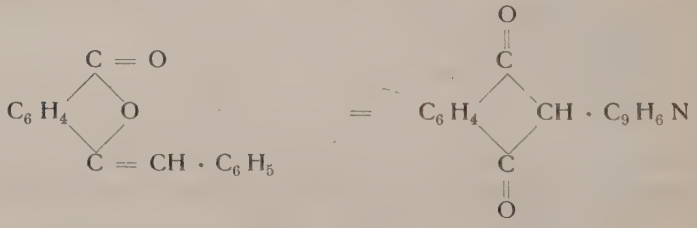


substituierte Acetophenon — o — karbonsäure.

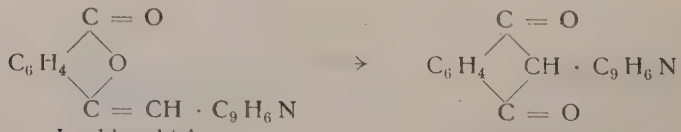
Versuch der Überführung des Körpers S^{II} in ein Indandionderivat.

Bekanntlich fand S. Gabriel[1]), dass Phtalidderivate unter dem Einfluss von alkoholischem Natriumäthylat in solche des Indandions oder Diketohydrindens übergehen.

Versetzt man z. B. Benzalphtalid mit Natriumalkoholat, so geht es augenblicklich in das rote Natriumsalz des β-Phenylindandions über:



Im Jahre 1901 fand dann A. Eibner[2]) ein Isomeres, des bekannten Chinophtalons, das Isochinophtalon und zeigte gemeinschaftlich mit H. Merkel, dass das Isochinophtalon unter analogen Bedingungen in Chinophtalon übergeht, für welches auf diese Weise die symetrische Struktur festgestellt wurde:



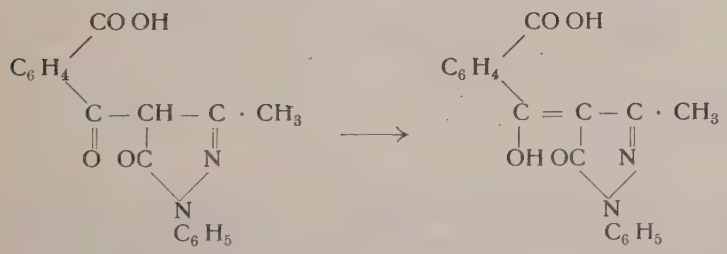
Isochinophtalon. Chinophtalon.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 951, 2576 [1893].
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2311 [1901].

Obwohl es mir von vornherein unwahrscheinlich erschien, dass meine Substanz S^{II} eine analoge Umwandlung erfahren würde, so habe ich doch den betreffenden Versuch angestellt; wie erwartet erhielt ich aber nur die Aufspaltungssäure.

Ich rieb 1 g des Körpers S^{II} mit absolutem Natriumalkoholat zu einem dünnen Brei an. Schon nach kurzer Zeit begann die rote Farbe von S^{II} zu verschwinden und es entstand dafür die gelbe Farbe der Aufspaltungssäure. Nach mehreren Stunden Stehens wurde der Brei mit Wasser ausgekocht, und nach dem Abkühlen mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt; ein schwach gelb gefärbter, krystallisierter Niederschlag wurde abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Das erhaltene schwach gelblich gefärbte Produkt zeigte einen Smpkt. 164—165°, wobei es zu einer roten Flüssigkeit schmilzt, war also reine Aufspaltungssäure. Ebenso verläuft der Prozess, wenn man S^{II} in überschüssigem Äthylat löst, mit Wasser verdünnt und ansäuert. Man erhält dadurch die Säure direkt in Blättchen krystallisiert. Die Aufspaltung mittels Natriumäthylat verläuft quantitativ, da ich aus 1 g S^{II}, 1 g Säure erhielt.

Die Säure schmilzt, wie schon einmal bemerkt, zu einer roten Flüssigkeit. Erhitzt man sie in Cumollösung, so färbt sich die Lösung in der Siedehitze rot. Beim Erkalten verschwindet die Rotfärbung wieder vollkommen und zwar im Masse des Erkaltens. Diese Tatsache dürfte vielleicht darauf beruhen, dass die Säure beim Schmelzen oder bei der hohen Temperatur beim Erhitzen im Cumolbad in die tautomere Enolform übergeht.



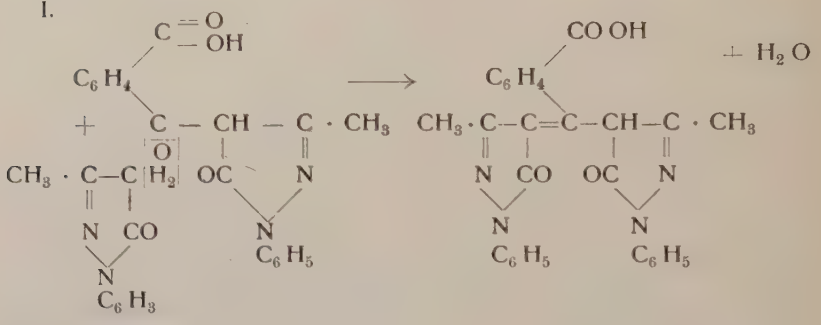
Wie schon ausgeführt wurde, gibt der Körper S^{II} mit Phenymethylpyrazolon kondensiert unter Aufspaltung zu einer Säure die Verbindung S^{I}.

Wenn nun die Kondensation von Phenylmethylpyrazolon mit der aus S^{II} mittels Alkali erhaltenen Säure ebenfalls zu S^{I} führen würde, so wäre damit eine weitere Stütze für die Konstitution von S^{I} sowohl, wie für die Säure erbracht. Dieser Gedanke führte mich dazu, den bezüglichen Versuch auszuführen.

1 g der Säure wurde mit 0,7 g Phenylmethylpyrazolon verrieben und im Cumolbad bei 150° verschmolzen. Die rote

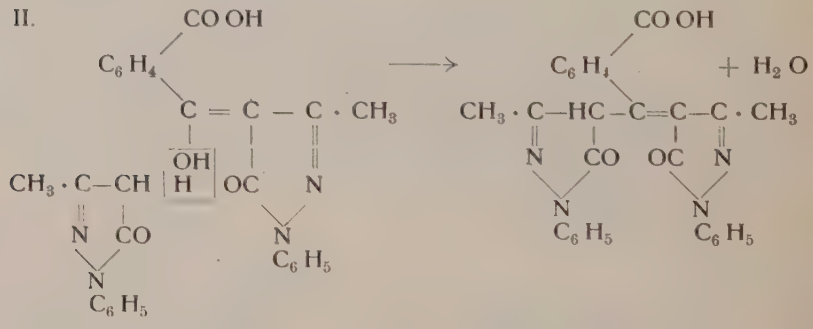
Schmelze löste ich in Sodalösung und versetzte dann mit überschüssiger Säure. Hierbei fiel ein orangegelber Körper, der aus Alkohol umkrystallisiert, den Smpkt. 208° und alle Eigenschaften der Substanz S^I zeigte. Es war also tatsächlich die Bildung von S^I eingetreten und es kann dies durch folgendes Schema veranschaulicht werden:

I.



oder tautomer:

II.



Über die Einwirkung aromatischer Basen auf S^{II} bezw. die daraus erhaltene Aufspaltungssäure.

A. Einwirkung auf S^{II}.
Einwirkung von Anilin auf S^{II}.

Eine Suspension von 1,5 g S^{II} in 50 % Essigsäure wurde mit etwa der 2fachen theoretischen Menge reinem, farblosen Anilin versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt. Schon nach Verlauf einiger Minuten waren die roten Nadeln, ohne dass Lösung eingetreten war, in einen gelb gefärbten Körper übergegangen,

der nur noch wenig des roten Körpers enthält. Die Ausbeute betrug 1,5 g.

Das Produkt ist löslich in Alkohol, Chloroform, etwas schwerer in Aceton, schwer in Benzol, Essigester und Äther, unlösslich in Ligroïn und Petroläther.

Zur Reinigung wurde es am Rückflusskühler in Alkohol gelöst, aus dem es in feinen, gelben Nädelchen vom konstanten Smpkt. 245,5° herauskommt.

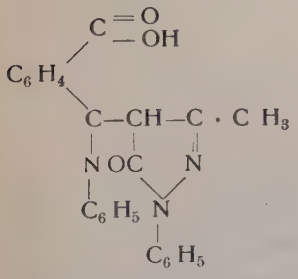
Es löst sich leicht in verdünntem Alkali in der Kälte und wird daraus durch Mineralsäuren wieder unverändert gefällt. Ebenso löst es sich in Alkalikarbonat, zeigt also ausgesprochenen Säuretypus.

Bei der Analyse wurden folgende Ergebnisse erhalten:

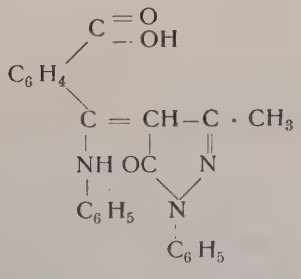
I. 0,1998 g Substanz gaben mit Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt: 0,5312 CO_2 und 0,0892 g H_2O.
II. 0,1478 g Substanz gaben 0,3921 g CO_2 und 0,067 g H_2O.
III. 0,1054 g Substanz gaben bei 21° C und 718 mm B 10,7 cm^3 feuchten Stickstoff.

Gefunden:			Berechnet für:
I.	II.	III.	$C_{24}\ H_{19}\ N_3\ O_3$
72,48 %	72,35 %		C = 72,54 %
4,96 „	5,03 „		H = 4,78 „
		10,90 %	N = 10,58 „

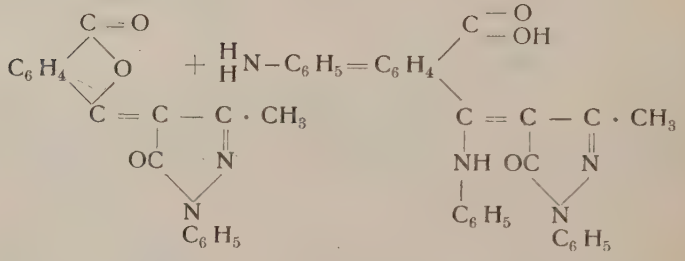
Man darf hieraus schliessen, dass in dem erhaltenen Produkt die Verbindung



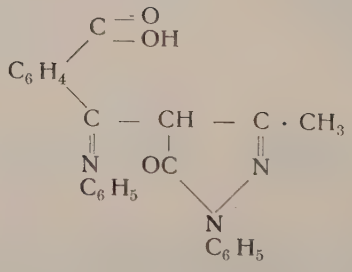
oder:



vorliegt. Die Bildung desselben erfolgt analog wie die Bildung von S^I aus S^{II}, kann also durch das Schema:



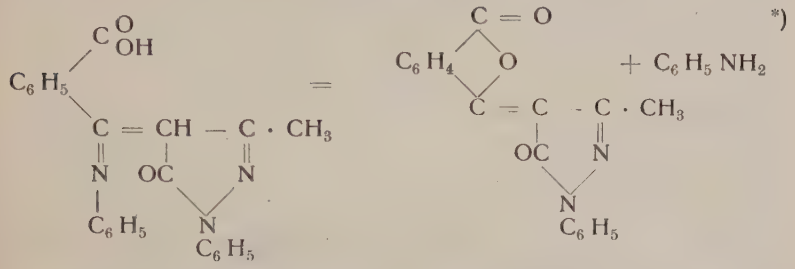
oder vielleicht:



zum Ausdruck gebracht werden.

Erhitzt man das Reaktionsprodukt mit Cumol, so tritt eine Rotfärbung ein, die wahrscheinlich darauf beruht, dass unter Abspaltung von Ainlin S^{II} zurückgebildet wird. Sinkt dann die Temperatur, so tritt ein Moment ein, wo sich die Spaltungsprodukte wieder vereinigen; (Entstehungstemperatur) daher verschwindet beim Erkalten allmählich wieder die rote Färbung und

man erhält den ursprünglichen Körper wieder zurück. Dieser Prozess wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



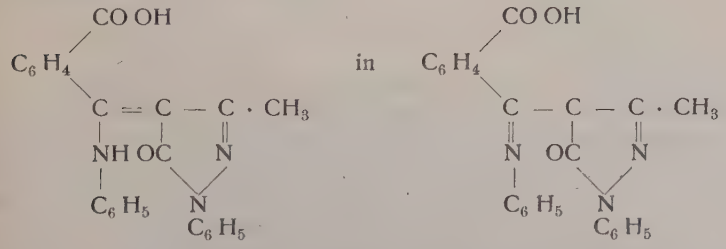
In etwas besserer Ausbeute wie nach dem oben beschriebenem Verfahren, erhält man das Produkt, wenn man 1,5 g S^{II} mit derselben Menge Anilin wie oben im Cumolbad erhitzt. Dabei tritt fast augenblicklich eine Gelbfärbung ein. Das überschüssige Anilin entfernt man durch Aufkochen mit Essigsäure. Nach dem Absaugen wird mit verdünnter Essigsäure nachgewaschen.

Einwirkung von o-Toluidin auf S^{II}.

0,5 g S^{II} wurden mit der zweifachen theoretischen Menge o-Toluidin versetzt und mit 50 % Essigsäure am Rückflusskühler am Wasserbad erwärmt. Nach kurzer Zeit tritt eine nahezu vollständige Lösung ein, zu gleicher Zeit geht die Farbe mehr in Gelb über. Beim Abkühlen krystallisiert eine schwachgelb gefärbte Substanz, die nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert und auf diese Weise fast farblose, deutlich quadratische □ Blättchen gab, die bei 247° zu einer roten Flüssigkeit schmolzen.

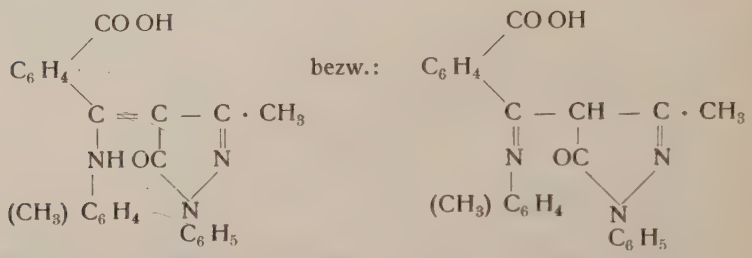
---

*) Es könnte auch so sein, dass



übergeht. Da die Azomethingruppe ein starkes Chromophor ist, so würde dies das Rotwerden gut erklären. Die Erscheinung würde dann dem Rotwerden der Aufspaltungssäure beim Erhitzen entsprechen.

Die Verhältnisse liegen im übrigen genau, wie bei dem vorigen Produkt; man ist also völlig berechtigt, dem Körper eine analoge Struktur zu erteilen, wie dem aus Anilin und S^{II} erhaltenen Körper also:



Einwirkung von Phenylhydrazin auf S^{II}.

0,5 g S^{II} und die doppelte mokulare Menge Phenylhydrazin wurden mit 50% Essigsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Ohne dass Lösung eingetreten war, hatte sich nach $^1/_4{}^h$ S^{II} in gelbweisse kurze Nadeln verwandelt.

Dieselben sind soviel wie unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigester, löslich in heissem Amylalkohol, löslich ferner, wenn auch schwer, in Eisessig. Aus letzterem erhielt ich den Körper nach zweimaligem Umkrystallisieren in farblosen, kurzen monoklinen Prismen.

Die Schmelzpunktsbestimmung des Körpers musste im Paraffinbad vorgenommen werden, da er erst bei 321° schmilzt. Bei 305—310° tritt Sinterung und Dunkelfärbung ein.

Dass ich kein Hydrazon vor mir hatte, wurde dadurch bewiesen, dass das Produkt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure vollständig intakt bleibt, während bekanntlich Hydrazone durch Säuren in die Komponenten gespalten werden.

Da der Körper auch die Bülow'sche Reaktion[1]) nicht gibt, ist er auch kein Hydrazid.

In verdünntem Alkali ist er leicht löslich und wird durch CO_2 nicht gefällt.

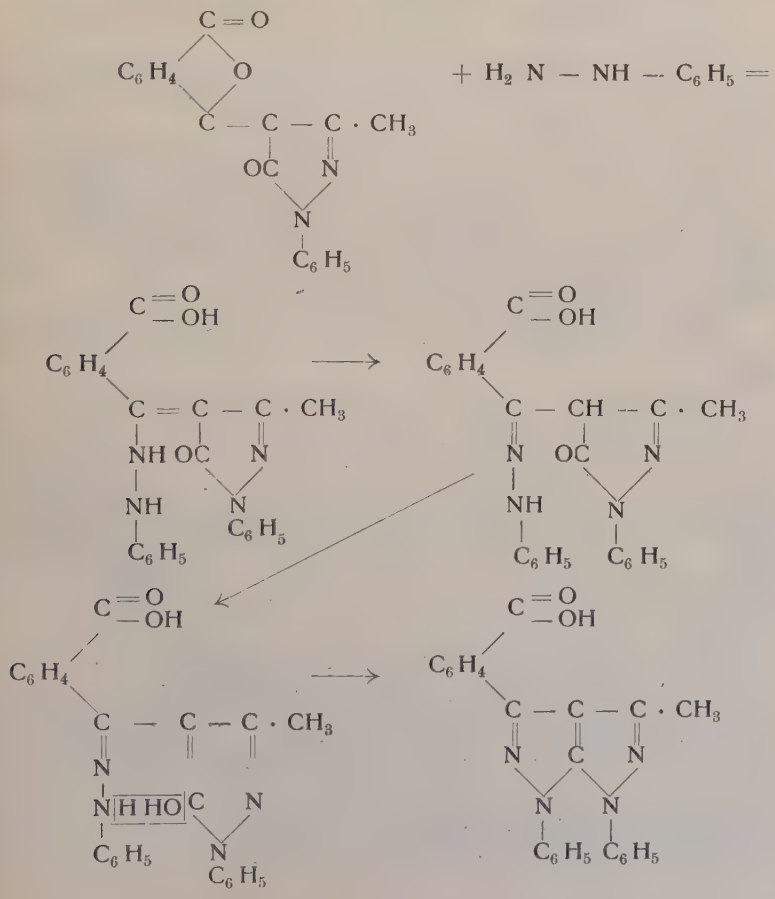
Erhitzt man ihn mit konzentriertem Alkali, so geht er in gelbe Krystalle über vom Smpkt. 276°. Diese stellen offenbar das Natronsalz der Verbindung dar, das durch starke Laugen ausgesalzen wird, denn giesst man das Alkali ab und fügt statt dessen Wasser zu, so lösst es sich in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit, aus der beim Ansäuern mit verdünnten Mineralsäuren der ursprüngliche Körper vom Smpkt. 321° wieder fällt.

---

[1]) Bülow, Ann. 236, 195 [1886].

Dass dieser Körper nicht so konstituiert sein kann, wie die mit Anilin bezw. o-Toluidin erhaltenen Körper, beweist der Umstand, dass er mit Cumol erhitzt keine Rotfärbung gibt. Es tritt also keine Abspaltung von Phenylhydrazin ein, was wieder nur erklärlich ist, wenn auch der Imidwasserstoff des Phenylhydrazins an der Reaktion teilgenommen hat.

Diese hochschmelzende Verbindung lässt sich ebenso leicht darstellen, wenn man zu S^{II} die oben genannte Menge Phenylhydrazin gibt und jetzt am Cumolbad 8—10 Minuten erhitzt. Zur Entfernung etwa vorhandenen überschüssigen Phenylhydrazins kocht man mit Essigsäure auf. Den Niederschlag filtriert man ab, wäscht mit Essigsäure und dann mit Alkohol nach und trocknet. Aus 2 g S^{II} erhielt ich auf diese Weise etwa 2—2,3 g Rohausbeute. Berücksichtigt man die Eigenschaften der Verbindung, so lässt sich seine Entstehung am wahrscheinlichsten in folgender Weise veranschaulichen:



Diese Formel erklärt alle gefundenen Eigenschaften und auch die Ergebnisse der Analysen stimmen damit überein. Der Körper verbrennt äusserst schwer. Bei Verbrennungen im Schiffchen, sowie im Schiffchen mit vorgelegtem Bleisuperoxyd und überschüssigem Sauerstoff erhielt ich zu geringe Werte. Nach der letztgenannten Methode allerdings nur 0,6—0,7 %. Gute Resultate bekam ich dagegen beim Analysieren mit Bleichromat im Sauerstoffstrom:

I. 0,1629 g Substanz gaben 0,4355 g CO_2 und 0,072 g H_2O.
II. 0,1494 g Substanz gaben 0,3987 g CO_2 und 0,0627 g H_2O.
III. 0,1764 g Substanz gaben bei 18,5° und 716 mm B 23,4 cm^3 feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:		
C_{24} H_{18} N_4 O_2	I.	II.	III.
C = 73,09 %	72,91 %	72,80 %	
H = 4,56 „	4,90 „	4,66 „	
N = 14,21 „			14,38 %

Bei der Darstellung nach der ersten Methode gelang es mir in einem Falle ein Nebenprodukt zu fassen, das ich später nicht mehr erhalten konnte.

Das Filtrat von der Darstellung des hochschmelzenden Körpers in Eisessig wurde ausgeäthert, im Scheidetrichter getrennt und die rote, ätherische Flüssigkeit auf dem Wasserbad, soweit es ging, abdestilliert. Aus dem roten nur nach Essigsäure riechenden flüssigen Rückstand krystallisierte ein gelber Körper in stark radialförmig angeordneten Nadeln vom Smpkt 169°.

Dieser Körper gab in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit einer Spur Eisenchlorid versetzt eine prachtvolle kirschrote Färbung.

Nach Bülow [1]) müsste hier ein Hydrazid vorliegen, denn nach ihm geben Hydrazone diese Reaktion nicht. Dagegen fand Neufville & von Pechmann [2]), dass auch die Phenylhydrazone, Phenylosazone und die entsprechenden Derivate des Methylphenylhydrazins, in der angegebenen Weise behandelt, diese Färbungen geben. Ich werde noch Gelegenheit haben, für das asymetrische Methylphenylhydrazin dies zu bestätigen. Jedenfalls lässt die Reaktion keine Deutung zu, ob ein Hydrazid oder Hydrazon vorliegt.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird die Substanz nicht verändert. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, beim Verdünnen mit Wasser, Übersättigen mit Natronlauge und Erhitzen entsteht Ammoniak.

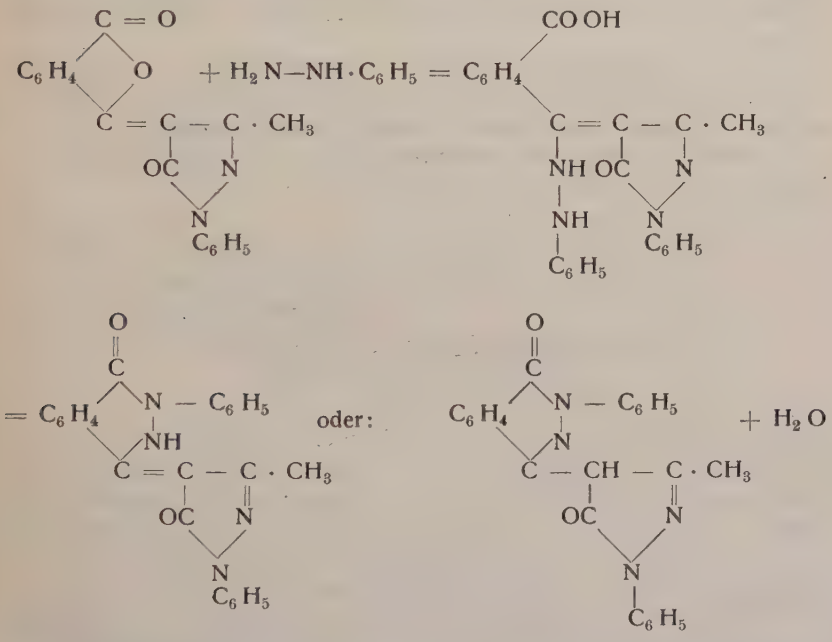
---

[1]) Bülow, Ann. 236, 195 [1886].
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 3384 [1890].

Erhitzt man mit Natronlauge, so wird die gelbe Farbe zerstört, es entsteht eine rote Lösung und gleichzeitig ist deutlicher Phenylhydrazingeruch wahrzunehmen.

Mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure geht der Körper in Lösung. Giesst man in Wasser und krystallisiert den abgeschiedenen, weissen Körper aus Essigester um, so erhält man prachtvolle, farblose Prismen vom Smpkt 202°. Allem Anschein nach ist ein Acetylprodukt entstanden.

Möglicherweise bildet sich der Körper in folgender Weise:



Die Untersuchung konnte aus Mangel an Material leider nicht weitergeführt werden.

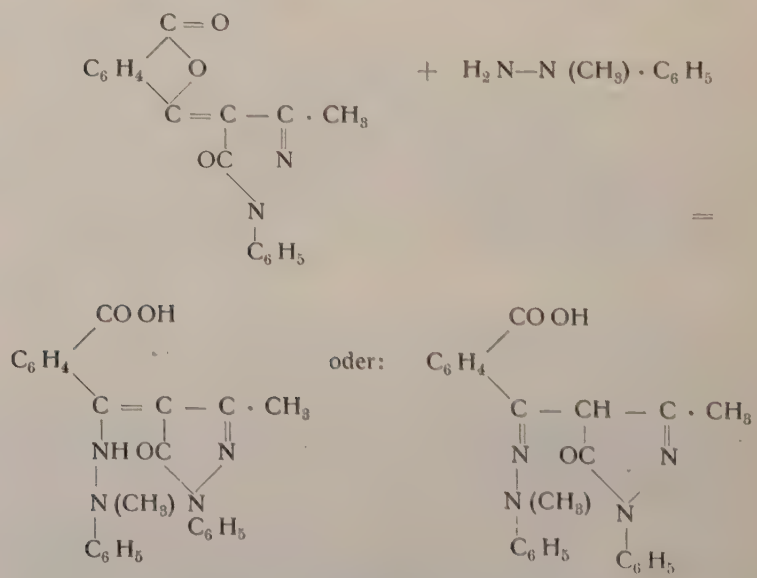
Einwirkung von asymetrischem Methylphenylhydrazin auf S^{II}.

Um Gewissheit zu erlangen, ob bei der Bildung der aus Phenylhydrazin und S^{II} entstehenden Säure vom Smpkt. 321° wirklich der Iminowasserstoff des Phenylhydrazins reagiert hat, prüfte ich, wie sich asymetrisches Methylphenylhydrazin gegen S^{II} verhält.

2 g S^{II} wurden mit der 2fachen theoretischen Menge (1.4 g) asymetrischem Methylphenylhydrazin versetzt. Schon bei der Zugabe entsteht eine Erwärmung. Ich erhitzte dann etwa 5 Minuten im Cumolbad, wobei Gelbfärbung eintrat. Nach dem Abkühlen nahm ich durch Erhitzen mit Essigsäure unverändertes Methylphenylhydrazin fort, filtrierte den beim Erkalten ausfallenden Niederschlag ab und krystallisierte ihn aus Alkohol um. Auf diese Weise erhielt ich gelbe Nadeln, die unter Rotfärbung bei 223,5° schmolzen. Auch beim Erhitzen mit Cumol trat Rotfärbung ein. Beim Abkühlen fällt wieder die ursprüngliche Verbindung vom Smpkt. 223,5° aus. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid gibt sie die Bülow'sche Reaktion und zwar in tief violetter Farbe.

Der Körper ist leicht löslich in verdünntem Alkali, Alkalikarbonat und Ammoniak und wird daraus unverändert mit Säuren gefällt. Er dürfte also eine Karboxylgruppe besitzen.

Demnach darf man annehmen, dass seine Entstehung in folgender Weise vor sich gegangen ist:



Auch die Analysen stimmen für diese meine Annahme:

I. 0,1329 g Substanz gaben mit Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt 0,3423 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.

II. 0,1759 g Substanz gaben bei 20° C und 719 mm B 2,16 cm^3 feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
C_{25} H_{22} N_4 O_3	I.	II.
C = 70,42 %	70,24 %	
H = 5,16 „	5,41 „	
N = 13,14 „		13,28 %

Beim Erhitzen wird wieder unter Rotfärbung Methylphenylhydrazin abgespalten.

In der Hitze sind die Anlagerungsprodukte sehr labil, während bei gewöhnlicher Temperatur obiges Produkt das stabile ist.

Einwirkung von aromatischen Basen auf die Aufspaltungssäure von S^{II}.

Einwirkung von Anilin auf die Aufspaltungssäure.

Ich erhitzte 2 g der Aufspaltungssäure mit überschüssigem Anilin im Cumolbad. Dabei ging die Säure in Lösung. Aus der Lösung, die ich zum Zwecke der Entfernung von überschüssigem Anilin mit Essigsäure versetzte, fiel ein weisser Niederschlag in Form von Plättchen aus.

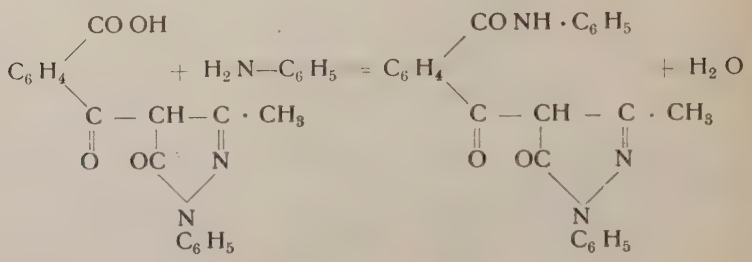
Der Niederschlag hat die Eigenschaft zu sublimieren und zeigte einen Smpkt. 203—204°. Die Ausbeute betrug 1 g.

Der Niederschlag löst sich in kochendem Alkali, wobei deutlicher Anilingeruch wahrzunehmen ist. Aus der kalischen Lösung wird durch Säuren ein weisser Körper vom Smpkt. 194° gefällt, welcher unter Gasentwicklung und gleichzeitiger Entstehung eines Sublimates von langen Nadeln schmilzt, und beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt, die ihrerseits bei 127° schmilzt.

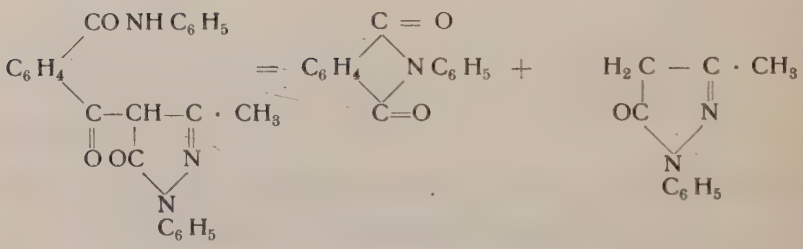
Daraus war zu schliessen, dass das vorliegende Produkt Phtalsäure und die Verbindung, aus der es durch Kochen mit Alkali unter Abspaltung von Anilin entstanden war, Phtalanil ist.

Dass tatsächlich Phtalsäureanhydrid vorlag, lehrt die Bildung von S^{I} mit Phenylmethylpyrazolon und die Fluoresceïnreaktion.

Der ganze Prozess lässt sich in folgender Weise ausdrücken:



und



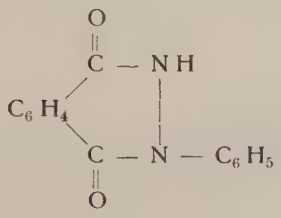
Phtalanil gibt dann Phtalsäure und Anilin:

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Aufspaltungssäure.

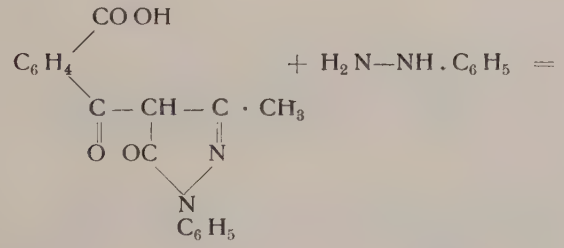
1 g der Säure wurde mit 2 Molekülen Phenylhydrazin erhitzt. Unter Rotfärbung und starker Gasentwicklung (wahrscheinlich Wasserdampf) trat Lösung ein. Am Schlusse war starker Ammoniakgeruch bemerkbar. Die erhaltene rote Schmelze wurde mit Essigsäure erhitzt, um unverändertes Phenylhydrazin zu entfernen. Sie geht dabei mit gelber Farbe in Lösung, und scheidet beim Erkalten einen gelben Körper ab, der aus Alkohol umkrystallisiert, in gelben Nadeln herauskommt und bei 210° schmilzt.

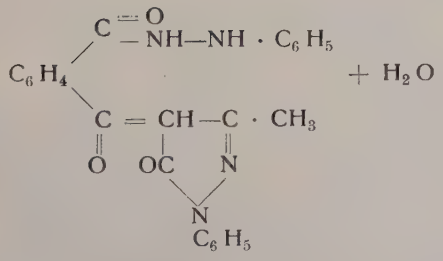
Der Körper löst sich leicht in heissem Chloroform, Alkohol und Aceton, ebenso in Eisessig und ist unlöslich in Petroläther. Mit konzentrierter Schwefelsäure und etwas Eisenchlorid wird er blau. In Alkali löst er sich nicht gerade leicht.

Nach diesen Eigenschaften könnte das Produkt das von Hötte [1]) beschriebene β-Phtalylphenylhydrazin sein, dem folgende Konstitution zukommt:



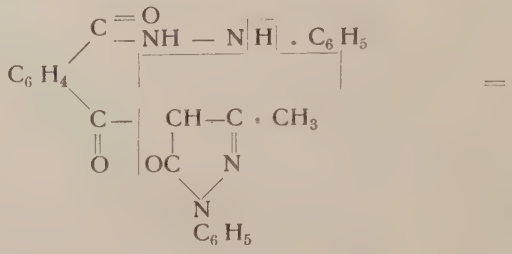
Die Bildung desselben würde sich in folgender Weise interpretieren lassen. Aufspaltungssäure und Phenylhydrazin reagieren im Sinne des folgenden Schemas:





[1]) J. f. pr. Ch. 35, 282 [1887].
Ber. d. d. chem. Ges. 20, Ref. 255 [1887].

Das gebildete Hydrazid kondensiert sich dann ähnlich, wie im Falle des Anilins (vgl. S. 54) unter Abspaltung von Methylphenylpyrazolon zu β-Phtalylphenylhydrazin:



Beim Umkrystallisieren des rohen β-Phtalylphenylhydrazin aus Alkohol hinterblieb wenig eines weiss-gelben Körpers vom F. P. 321°, der sich leicht in Alkali löste und daraus unverändert gefällt werden konnte, keine Bülowsche Reaktion gab und beim Erhitzen mit Cumol nicht rot wurde.

Nach alledem ist dieser Körper identisch mit dem Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf S^{II} das rein bei 321° schmilzt.

Bei einer Wiederholung der Kondensation der Aufspaltungssäure mit Phenylhydrazin erhitzte ich nicht, bis sich Ammoniak bemerkbar machte.

Unter dieser Bedingung erhielt ich eine in der Kälte rotbraune Schmelze von honigartiger Konsistenz. Nach dem Auskochen mit 50% Essigsäure resultierte wieder der vorhin erwähnte hochschmelzende Körper vom Smpkt. 321°.

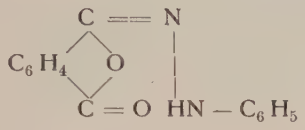
Aus dem Filtrat desselben fiel ein gelber Niederschlag in Nadeln, die ich aus Alkohol umkrystallisiert wieder in Nadeln vom Smpkt. 175° erhielt. Bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 178—179° und blieb dann konstant.

Dieser Körper ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, heissem Alkohol und siedendem Eisessig, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser.

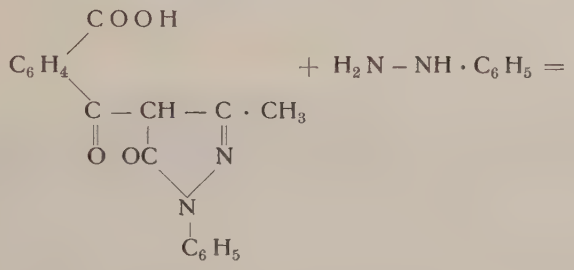
Mit konzentrierter Schwefelsäure erhielt ich eine dunkelbraunblaue Färbung. In Alkali löste er sich bei längerem Kochen. Er

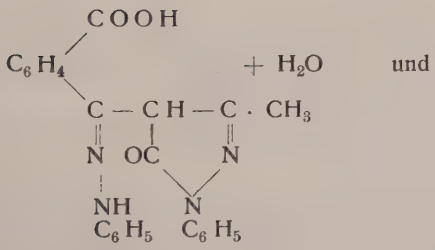
gibt die Bülowsche Reaktion, wird aber beim Erhitzen mit Cumol nicht rot.

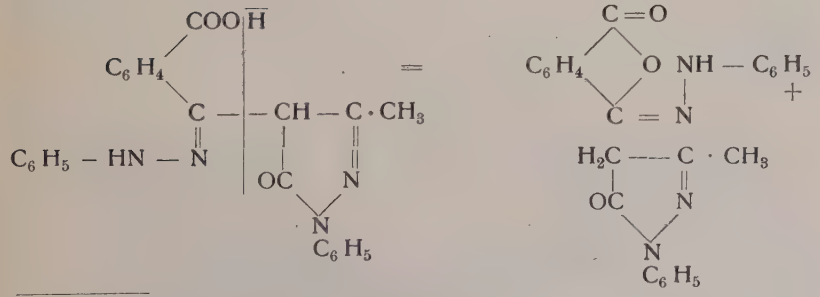
Seinen Eigenschaften und seinem Smpkt. nach wäre es das von Hötte [1]) beschriebene α-Phalylphenylhydrazin



über das auch Pichel [2]) und Henriques [3]) Angaben machen, und dessen Entstehen nach folgender Gleichung gedacht werden kann:







[1]) J. f. pr. Ch. 35, 265–299 [1887].
Ber. der deutsch. chem. Ges. 19, Ref. 69 [1880].
[2]) Ann. 232, 233 [1885].
[3]) Ber. 21, 1617 [1885].

Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung stimmte ebenfalls für den α-Phtalylphenylhydrazin:

0,1367 g Substanz gaben bei 19,5° C und 716 mm B 15,1 cm^3 feuchten Sticksoff.

Berechnet für:	Gefunden:
C_{14} H_{10} N_2 O_2	
N = 11,76 %	12,01 %

Einwirkung von asymetrischem Methylphenylhydrazin auf die Aufspaltungssäure.

Ich erhitzte 2 g der Aufspaltungssäure mit 1,4 g, d. i. die doppelte theoretische Menge, asymetrischem Methylphenylhydrazin. Bei starker Gasentwicklung trat am Schlusse schwacher Ammoniakgeruch auf. Beim Behandeln mit verdünnter Essigsäure ging alles in Lösung. Während des Abkühlens krystallisierten reichlich stark gelb gefärbte Nadeln aus, denen aber noch wenig eines weissen Körpers beigemengt war. Diesen löste ich mit verdünntem Alkali heraus und fällte ihn durch Ansäuern. Mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid behandelt, gab er eine kirschrote Färbung. Sein Schmelzpunkt war nicht festzustellen, denn er zersetzte sich weit über 300°.

Die zurückgebliebenen gelben Nadeln krystallisierte ich aus Alkohol um. Nach zweimaligem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt konstant bei 129°.

Mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid gaben sie eine blaue Färbung; beim Erhitzen mit Cumol trat keine Rotfärbung ein.

Diese Verbinduug löst sich beim Kochen mit Alkali unter Zersetzung.

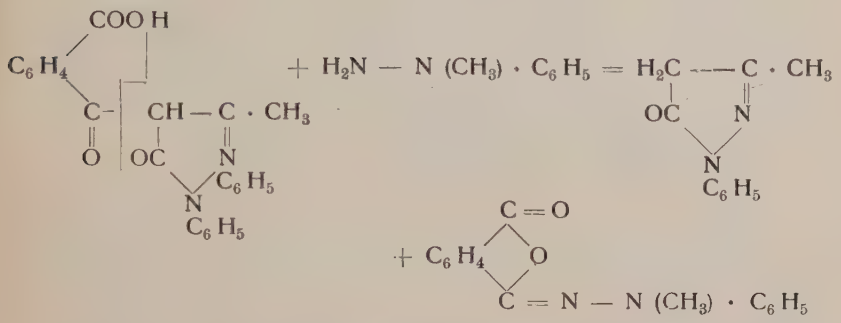
Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,1630 g Substanz mit Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,4242 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.

II. 0,1537 g Substanz gaben bei 20° und 715 mm B 16,1 cm^3 feuchten Stickstoff.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	C_{15} H_{12} N_2 O_2
70,95 % C		C = 71,42 %
4,87 „ H		H = 4,76 „
	11,32 % N	N = 11,11 „

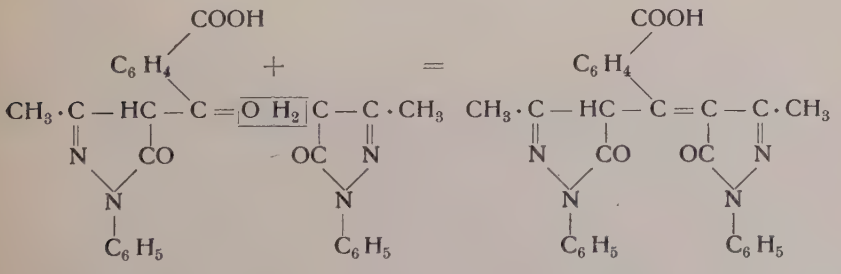
Hiernach wäre das Produkt als Analogen des α-Phtalylphenylhydrazins, also als α-Phtalylmethylphenylhydrazin aufzufassen:



Ueber den nebenbei entstehenden Körper lassen sich, da ich wegen Mangel an Material keine Analyse davon ausführen konnte, höchstens Vermutungen aussprechen.

Am Schluss meiner Arbeit möchte ich nicht verfehlen, noch auf eine Reaktion hinzuweisen, die allgemeinen Charakter zu haben scheint.

Bei der Kondensation der Aufspaltungssäure mit Phenymethylpyrazolon entsteht wie schon ausgeführt wurde, der rote Farbstoff S[I]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Methylengruppe des Phenylmethylpyrazolons, welche der negativen Karbonylgruppe benachbart ist, mit dem Karbonylsauerstoff der Aufspaltungssäure unter Wasseraustritt reagiert.

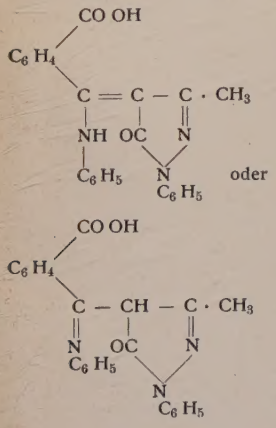
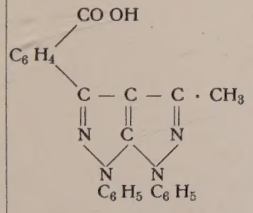
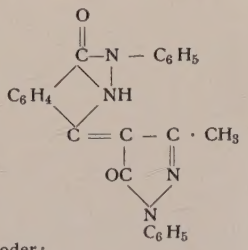
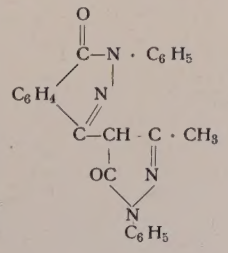
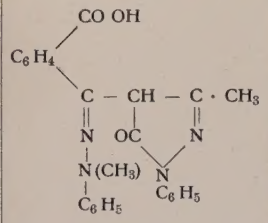
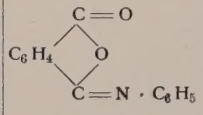
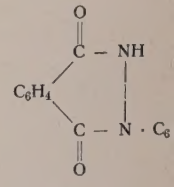


Es war deshalb zu erwarten, dass auch andere Verbindungen mit der Acetongruppe $-CH_2-C=O$ in diesem Sinne mit der Aufspaltungssäure reagieren würden. In der Tat zeigte sich, dass sowohl Malonsäureester, Acetessigester und Methylcinchotoxin, die alle obige Gruppe enthalten, unter Bildung roter Reaktionsprodukte mit der Aufspaltungssäure in Wechselwirkung treten. Man wird also gegebenenfalls diese Reaktion benutzen können, um auf eine Methylengruppe neben Karbonyl zu schliessen.

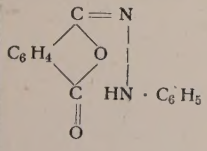
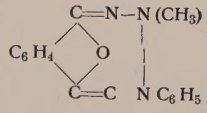
Tabelle der Verbindungen entstanden aus

1. S^{II} mit

2. der

Anilin	Phenylhydrazin		asymetrischen Methylphenylhydrazin	Anilin	I
	I.	II.			I.
Gelbe Nadeln vom Smpkt. 245,5°	Farblose Prismen vom Smpkt. 321°	Stark gelb gefärbte derbe Nadeln vom Smpkt. 169°	Gelbe Nadeln vom Smpkt. 223,5°	Farblose Blättchen vom Smpkt. 204°	Gelbe Nadeln v Smpkt. 210°
Leicht löslich in Alkali, schon in der Kälte	Leicht löslich in Alkali schon in der Kälte	Kaum bezw. nur sehr schwer löslich in Alkali selbst beim Kochen offenbar nur unter Zersetzung.	Leicht löslich in verdünntem Alkali schon in der Kälte	Löslich beim Kochen in Alkali, unter Bildung von Phtalsäure u. Abspaltung von Anilin	Schwer löslich in A offenbar unter Zers
Mit Cumol erhitzt Rotfärbung	Mit Cumol erhitzt keine Rotfärbung	Mit Cumol keine Rotfärbung	Mit Cumol erhitzt Rotfärbung	Keine Rotfärbung beim Erhitzen mit Cumol	Mit Cumol erhitzt Rotfärbung
—	Keine Bülow'sche Reaktion	Gibt die Bülow'sche Reaktion	Gibt die Bülow'sche Reaktion	—	Gibt die Bülow's Reaktion
 oder		 oder: 			

ufspaltungssäure

nylhydrazin	II.	asymetrischem Methylphenylhydrazin	
	Gelbe Nadeln vom Smpkt. 178°	Weisser Körper Smpkt. weit über 300° unter Zersetzung	Stark gefärbte grosse Gelbe Prismen vom Smpkt. 129°
ali ung	Schwer löslich in Alkali unter Zersetzung	Leicht löslich in Alkali	Löst sich in kochendem Alkali unter Zersetzung
ne	Mit Cumol erhitzt keine Rotfärbung	—	Mit Cumol erhitzt keine Rotfärbung
	Gibt die Bülow'sche Reaktion	Gibt die Bülow'sche Reaktion	Gibt die Bülow'sche Reaktion
		—	

..... Buchdruckerei der .....
Neuß-Grevenbroicher Zeitung, Neuß.